

WD 01/34722

1/1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

Accession Nbr :

2001-452565 [49]

Sec. Acc. CPI :

C2001-136842

Sec. Acc. Non-CPI :

N2001-335006

Title :

Poly(arylenevinylene), useful for the production of electroluminescent devices, contains at least 25 mol % of one or more diaryl substituted benzene ring containing repeating units.

Derwent Classes :

A12 A85 L03 U11

Patent Assignee :

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH

Inventor(s) :

BECKER H; SPREITZER H; STOESSEL P

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

29

Patent Number :

DE19953806 A1 20010510 DW2001-49 C08G-061/10 28p *
AP: 1999DE-1053806 19991109

WO200134722 A1 20010517 DW2001-49 C09K-011/06 Ger
AP: 2000WO-EP10645 20001028
DSNW: CN DE GB JP KR US
DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP1232225 A1 20020821 DW2002-62 C09K-011/06 Ger
FD: Based on WO200134722
AP: 2000EP-0972879 20001028; 2000WO-EP10645 20001028
DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC
MK NL PT RO SE SI

JP2003514096 W 20030415 DW2003-28 C08G-061/02 63p
FD: Based on WO200134722
AP: 2000WO-EP10645 20001028; 2001JP-0537421 20001028

EP1232225 B1 20041201 DW2004-79 C09K-011/06 Ger

FD: Based on WO200134722

AP: 2000EP-0972879 20001028; 2000WO-EP10645 20001028

DSR: DE FR GB NL

DE50008868 G 20050105 DW2005-05 C09K-011/06

FD: Based on EP1232225; Based on WO200134722

AP: 2000DE-5008868 20001028; 2000EP-0972879 20001028; 2000WO-EP10645 20001028

Priority Details :

1999DE-1053806 19991109

IPC s :

C08G-061/02 C08G-061/10 C09K-011/06 H01L-051/30 H05B-033/14
H05B-033/22

Abstract :

DE19953806 A

NOVELTY - A poly(arylenevinylene) contains at least 25 mol % of one or more diaryl substituted benzene ring containing repeating units such that the polymer is soluble.

DETAILED DESCRIPTION - A poly(arylenevinylene) (I) contains at least 25 mol % of one or more repeating units of formula (1) such that the polymer is soluble whereby the content of units of formula (1) does not exceed 50 mol % or (I) contains at least 5 mol % repeating units of formula (2) or (3). The poly(arylenevinylene)(I) contains no greater than 20 mol % of repeating units of formula (1) if they contain 2,5-bis-(4-substituted phenyl)-phenylene-vinylene units.

INDEPENDENT CLAIMS are included for an electroluminescent device comprising a cathode, anode and at least one active layer containing the poly(arylenevinylene) (I). (1) (2) (3)

Aryl1, Aryl2 = 4-14C aryl and/or heteroaryl, optionally substituted by up to 5 R' groups;

R' = CN, F, Cl, 1-20C alkyl, alkoxy, optionally having at least one non-neighboring CH₂ group replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, NR₁-, -(NR₂R₃)+-A- or -CONR₄ and substituted by F, or a 4-14C aryl or heteroaryl substituted by a non-aromatic R' group;

R₁-R₄ = H or 1-20C hydrocarbon;

A- = an anion, whereby the total number of non-aromatic C atoms in R' groups is at least 4;

R = 1-6C alkyl or alkoxy, optionally having at least one non-neighboring CH₂ group replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, NR₁-, -(NR₂R₃)+-A- or -CONR₄ and substituted by F, or a 4-14C aryl or heteroaryl substituted by a non-aromatic R group;

m,n = 0-4

USE - The poly(arylene)vinylene is useful for the production of electroluminescent devices. (claimed)

ADVANTAGE - The poly(arylene)vinylene (I) has high electroluminescent efficiency and is stable for extended periods. (Dwg.0/3)

Manual Codes :

CPI: A05-J A09-A02 A09-A05 A12-E11A L03-C04A L03-G05C

EPI: U11-A15

Update Basic :

2001-49

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Update Equivalents :

2001-49; 2002-62; 2003-28; 2004-79; 2005-05

Update Equivalents (Monthly) :

2001-09; 2002-09; 2003-05; 2004-12; 2005-01

Search statement 4

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/34722 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 11/06,
H05B 33/14, C08G 61/02

[DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).
BECKER, Heinrich [DE/DE]; Zum Talblick 30, 61479
Glashütten (DE). STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Horten-
sien-Ring 17, 65929 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10645

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2000 (28.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, DE, GB, JP, KR,
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 53 806.9 9. November 1999 (09.11.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

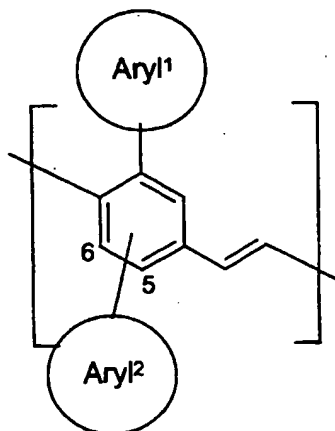
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPREITZER, Hubert

(54) Title: SUBSTITUTED POLY(ARYLENE VINYLENES), METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR
USE IN ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE POLY(ARYLENVINYLENE), VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND DEREN VER-
WENDUNG IN ELEKTROLUMINESZENZVORRICHTUNGEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to poly(arylene vinylenes) in which
poly(arylphenylene vinylene) units are contained of which the phenylene
unit carries another aryl-substituent in a manner that is para or meta to the
first aryl radical, whereby the operative serviceable life in electrolumines-
cent elements can be prolonged and the high electroluminescence efficien-
cies are maintained.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt
Poly-(arylenvinylene), bei denen Poly-(arylphenylenvinylene)-Einheiten
enthalten sind, deren Phenyleneinheit einen weiteren Aryl-Substituenten
para oder meta zum ersten Arylrest trägt, wodurch die operative
Lebensdauer in EL-Elementen gesteigert werden kann und die hohen
EL-Effizienten erhalten bleiben.

WO 01/34722 A1

Beschreibung

Substituierte Poly(arylenvinylene), Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung in Elektrolumineszenzvorrichtungen

5

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien

10

völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz (EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in

15

Gebrauch.

Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z. B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren

20

aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

In der EP 423 283 und der EP 443 861 werden Elektrolumineszenzvorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

25

Eine typische Vorrichtung nach der EP 423 283 besteht aus einer lichtemittierenden Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in

30

Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere werden als konjugiert bezeichnet. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

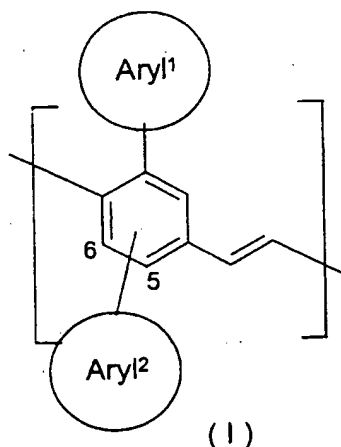
In EP 423 283 und der EP 443 861 ist als polymeres Material für die lichtemittierende Schicht Poly-(p-phenylen-vinyl) beschrieben, welches zur Verbesserung der Eigenschaften mit Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien untersucht worden und insbesondere bisalkoxysubstituierte PPVs sind schon sehr weit in Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667).

In der Patentanmeldung WO98/27136 sind arylsubstituierte Poly(p-arylenvinylene) beschrieben, die sich auch zur Erzeugung grüner Elektrolumineszenz eignen. Eine weitere Verbesserung der dort veröffentlichten Polymere geht aus WO99/24526 hervor. Hier wird auch ein Defekt in derartigen Polymeren offenbart: in der Hauptkette kommen je nach Polymer unterschiedliche Anteile von Dreifach- und Einfachbindungen (TBB-Defekt) vor. Der Anteil dieses Defekts steht offenbar in reziprokem Verhältnis zur erzielbaren Lebensdauer: ein hoher Defektanteil erniedrigt die operative Lebensdauer, ein niedriger Anteil erhöht diese deutlich. In der genannten Anmeldung WO99/24526 wird offenbart, daß die Defektrate durch das verwendete Substitutionsmuster beeinflusst werden kann, und daß diese Rate

ausgehend von arylsubstituierten Monomeren (gemäß WO98/27136) durch das Einfügen von CN, F, Cl, einer Amino-, Alkyl- oder (Thio)alkoxygruppe deutlich erniedrigt werden kann.

5 Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Poly-(arylenvinylene), bei denen Poly-(arylphenylenvinylene)-Einheiten enthalten sind, deren Phenyleinheit einen weiteren Aryl-Substituenten para oder meta zum ersten Arylrest trägt (vgl. Fig. 1), diesen in der o. g. Anmeldung geschilderten Effekt unerwartet ausgeprägt aufweist. Dadurch kann die operative Lebensdauer in EL-Elementen noch weiter gesteigert werden. Dies ist natürlich von großer Anwendungsrelevanz und wirtschaftlicher

10 Bedeutung. Die hohen EL-Effizienzen bleiben dabei erhalten.



(I)

Aus US-A-5,558,904, insbesondere Spalte 5, 10, 13 und 23 sind Polymere analog Formel (I), bei denen die beiden Substituenten Aryl¹ und Aryl² entweder nicht, oder

15 nur durch kurzkettinge Substituenten (Fluor, Cyano, Methoxy, Phenyl) substituiert sind, offenbart. Homopolymere bzw. auch Copolymere mit einem Anteil derartiger Strukturen von größer ca. 25mol% sind aber – wie den nachfolgenden Vergleichsversuch entnehmbar – unlöslich.

20 Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit im Sinne dieser Anmeldung sei definiert, wie dies auch in WO99/21936 (Seite 3, Zeilen 2 bis 7) angegeben wird: Lösliche Polymere bedeutet also, daß diese im Konzentrationsbereich von mindestens 0.5% in einem gebräuchlichen organischen Lösemittel (aromatische, sowie nichtaromatische Lösemittel, die Halogen enthalten können bzw. auch halogenfrei sein können, wie

Toluol, Anisol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Xylol, Dioxan, THF, Cyclohexanon u. ä.) eine klare, ungelierete Lösung bei Raumtemperatur oder zumindest bei einer Temperatur unterhalb von 60°C, bevorzugt unterhalb von 50°C, besonders bevorzugt unterhalb von 40°C bilden. Diese Eigenschaft ist notwendig, um eine technische Verarbeitung zu dünnen Filmen gewährleisten zu können.

5 Unlöslich im Sinne dieser Definition sind hingegen Polymere, die nur bei deutlich geringeren Konzentrationen eine klare Lösung ergeben, bzw. die bereits oberhalb von ca. 60°C gelieren.

Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen eine derartige Löslichkeit, demgegenüber besitzen die in US 5.558.904 offenbarten Polymere eine derartige Löslichkeit nicht, so daß diese nicht identisch sind. Die erfindungsgemäßen Polymere stellen eine deutliche Verbesserung gegenüber diesen Stand der Technik dar.

10

Aus US-A-5,817,430 ist ein Monomer mit einer Struktur bekannt, daß unter die in (I) angeführte allgemeine Formel fällt (Spalte 9). Das Patent beschäftigt sich mit der Löslichkeit von aus derartigen Monomeren hergestellten Polymeren. Die Löslichkeit wird jedoch im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung nicht durch geeignete Substitution bzw. Copolymerisation sondern durch Erniedrigung des Molekulargewichts erzielt. Diese Maßnahme ist dem Ziel einer langen operativen Lebensdauer in einer Elektrolumineszenzvorrichtung jedoch abträglich.

15

20 Somit unterscheiden sich die offenbarten Polymere von der vorliegenden Erfindung.

Aus der japanischen Anmeldung JP 11/97175 sind verschiedene Strukturen (vgl. Strukturen 1 bis 10, 13, 16 bis 19, 21 bis 26) vom Typ der Formel (I) bekannt.

25 Allerdings trifft hier wiederum der zuvor gemachte Einwand: verwendet man diese Strukturen als Homopolymer oder auch nur mit einem Anteil von mehr als ca. 25%, so sind die resultierenden Polymere unlöslich im Sinne dieser Anmeldung.

Aus WO99/21936 sind durch die generische Formel (Seite 4, Seite 22; C2) und durch die Monomerbeispiele (Seite 15) Strukturen vom Typ der Formel (I) bekannt. Obwohl WO99/21936 lösliche Polymere offenbart (Seite 3), ist nicht bekannt, wie diese löslichen Polymere gerade mit den offenbarten Terphenylstrukturen erreicht

30

werden sollen. Dies ist vor allem dann unklar, wenn diese Strukturen zu Anteilen von mehr als 25% enthalten sind, wie dies in WO99/21936 bevorzugt ist (Seite 2, Zeilen 6 bis 12 in Verbindung mit den Angaben in Tabelle 2, Seite 20).

Verwendet man das explizit genannte Monomer 4,4''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-2',5'-

5 bis(chloromethyl)-p-terphenyl z. B. in einem Verhältnis von 30 Mol-% als

Comonomer zusammen mit 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

(vgl. Vergleichsbeispiele) erhält man Polymere, die im Sinne dieser Anmeldung

unlöslich sind. Allgemein ist bei einem Anteil von mehr als 20% von 2,5-Bis-(4-

10 substituierten phenyl)phenylen-vinyl-Strukturelementen mit Unlöslichkeit zu

rechnen. Dies ist unabhängig vom gewählten Substituenten (z. B. Substituenten

gemäß R¹, R' oder R'' dieser Anmeldung) und modellhaft durch die hohe strukturelle

Ordnung der dadurch erzielten Polyarylenvinylene zu erklären. Demzufolge

unterscheiden sich die aus WO99/21936 bekannten Polymere vom vorliegenden

Anmeldungsgegenstand.

15 Die im Stand der Technik beschriebenen Materialien zeigen zum einen keine

besonderen Effekte für diese Strukturelemente und zum anderen auch nicht

wünschenswerte Eigenschaften wie sie im Falle einer technischen Nutzung benötigt

werden. Insbesondere wird im Stand der Technik versucht das Problem der

20 Löslichkeit durch vielfältige Maßnahmen zu kontrollieren, ein Steuerung durch

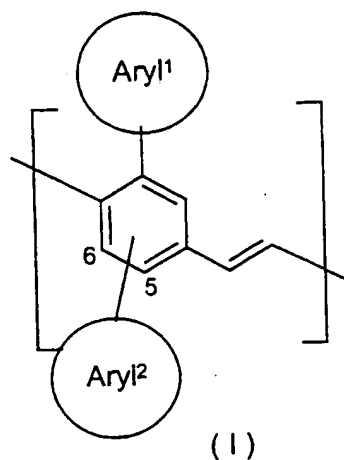
geeignete Substitution bzw. Copolymerisation derartig komplexer polymerer

Materialien wird nicht vermittelt.

Gegenstand der Erfindung sind daher Poly(arylenvinylene), enthaltend mindestens

25 25 Mol-% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten der Formel (I),

6



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl¹, Aryl²: sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen mit 4 bis 14 C-Atomen, die jeweils wiederum mit 1 bis 5 Substituenten vom Typ R' substituiert sein können;

R' : ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;

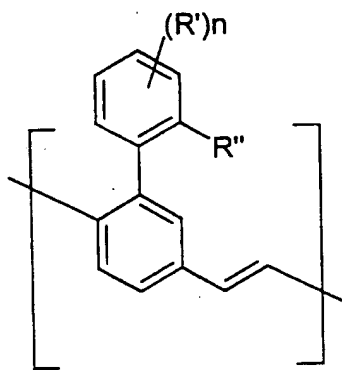
R¹, R², R³, R⁴ sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

A⁻ : ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

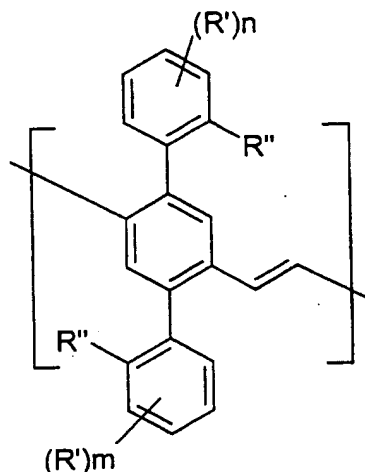
dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer löslich im Sinne des Anmeldungstextes ist;

mit der Maßgabe, daß die beiden Arylgruppen Aryl¹ und Aryl² derart mit R' Substituenten substituiert sind, daß die Gesamtzahl der in den verschiedenen oder gleichen Substituenten R' enthaltenen nicht-aromatischen C-Atome mindestens 4, bevorzugt mindestens 8, ganz besonders bevorzugt mindestens 12, ist,

und zugleich entweder der Gesamtanteil an Wiederholeinheiten (I) 50mol% nicht übersteigt, oder mindestens 5mol% einer ausgewählten, sperrigen, die Löslichkeit deutlich erhöhenden Wiederholeinheit vom Typ (II) oder (III)



(II)



(III)

enthalten ist, wobei

R'' : ist gleich oder verschieden, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische C_1 - C_6 Alkyl- oder Alkoxygruppe, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-O-CO-$, $-NR^1-$, $-(NR^2R^3)^+-A^-$, oder $-CONR^4-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 12 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R'' substituiert sein kann;

n, m : gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4 bevorzugt 0, 1, 2;

die übrigen Reste die vorstehende Bedeutung haben,

mit der Maßgabe, das wenn die Wiederholeinheit der Formel (I) auch 2,5-Bis-(4-substituierte phenyl)-phenylen-vinyl-Strukturelemente enthält deren Summe 20 Mol% nicht übersteigt.

Bevorzugt ist R'' gleich oder verschieden Phenyl oder C_1 - C_6 -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung als Elektrolumineszenzmaterialien. Sie zeigen beispielsweise den Vorteil, daß sie im Dauerbetrieb auch bei erhöhten Temperaturen (z. B. mehrstündiges Erhitzen auf 85°C) eine konstante Helligkeit aufweisen.

5 Somit ist es nicht notwendig, bei Dauerbetrieb die Spannung nachzuregulieren, um eine anfängliche Helligkeit zu erhalten. Dieser Vorteil macht sich insbesondere bei Batteriebetrieb bemerkbar, da hierbei die wirtschaftlich mögliche Höchstspannung stark eingeschränkt ist.

10 Ebenso weisen Vorrichtungen, die erfindungsgemäße Polymere enthalten, eine lange Lebensdauer sowie eine hohe EL Effizienz auf.

15 Die Polymere weisen im allgemeinen 10 bis 10000, vorzugsweise 20 bis 5000, besonders bevorzugt 100 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 250 bis 2000 Wiederholeinheiten auf.

Erfindungsgemäße Polymere enthalten zu mindestens 25% Wiederholeinheiten der Formel (I), bevorzugt mindestens 30%.

20 Bevorzugt sind weiterhin auch Copolymere, bestehend aus Wiederholeinheiten der Formel (I) und Wiederholeinheiten, die unsubstituierte und/oder substituierte Poly(arylenvinyl)-Strukturen aufweisen, vorzugsweise solche, die eine 2,5-Dialkoxy-1,4-phenylenvinylstruktur und/oder eine 2-Aryl-1,4-arylenvinylstruktur aufweisen.

Weiterhin bevorzugt sind Copolymere, die 1, 2 oder 3 verschiedene Wiederholeinheiten der Formel (I) aufweisen.

30 Copolymere im Sinne der Erfindung umfassen statistische, alternierende, reguläre sowie blockartige Strukturen.

Ebenso bevorzugt sind Polymere, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl¹, Aryl² ist gleich oder verschieden Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;

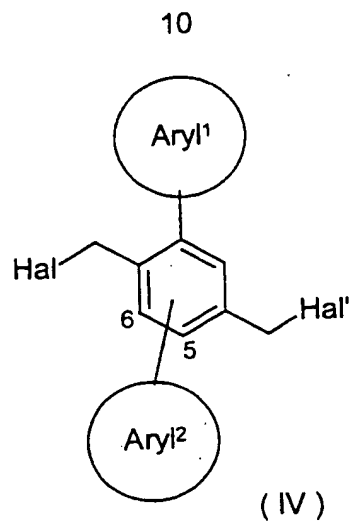
Besonders bevorzugt sind Polymere, in denen in der Formel (I) die Arylsubstituenten Aryl¹, Aryl² folgende Bedeutung hat: Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 9-Anthracenyl.

Des weiteren sind Polymere besonders bevorzugt, in denen in der Formel (I) die Arylsubstituenten Aryl¹, Aryl² folgendes Substitutionsmuster aufweisen:

2-, 3- bzw. 4-Alkyl(oxy)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dialkyl(oxy)phenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5, 2,4,6- oder 3,4,5-Trialkyl(oxy)phenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Alkyl(oxy)-1-naphthyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Alkyl(oxy)-2-naphthyl und 10-Alkyl(oxy)-9-anthracenyl.

Dabei ist es möglich, daß die beiden Arylsubstituenten Aryl¹ und Aryl² an einer Wiederholeinheit gemäß Formel (I) jeweils gleich oder verschieden voneinander sind. Verschiedenheit kann hier bereits durch ein unterschiedliches Substitutionsmuster gegeben sein. Dies kann zur Erhöhung der Löslichkeit eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen.

Die erfindungsgemäßen Polymere sind beispielsweise aus Edukten der Formel (IV), in welcher die Symbole und Indizes die unter Formel (I) erläuterte Bedeutung haben und Hal, Hal' für Cl, Br oder I stehen, durch Dehydrohalogenierungspolymerisation zu erhalten; dies geschieht in der Regel durch Umsetzung eines oder mehrerer Monomere in einem geeigneten Lösungsmittel mit einer geeigneten Base.

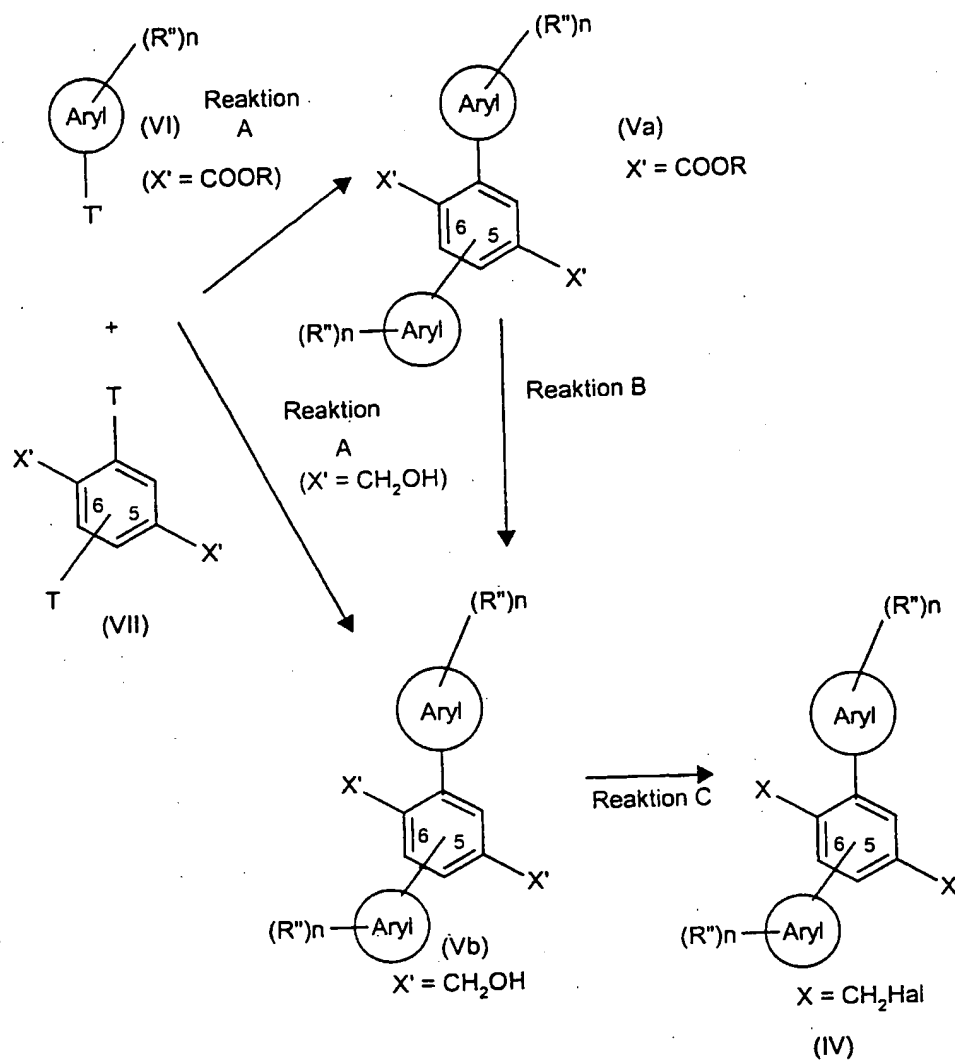


Eine Beschreibung der gängigen Polymerisationsvarianten ist in WO99/24526 und WO98/27136 gegeben. Auf den Text dieser Anmeldung wird hier ausdrücklich Bezug genommen und ist somit via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

5

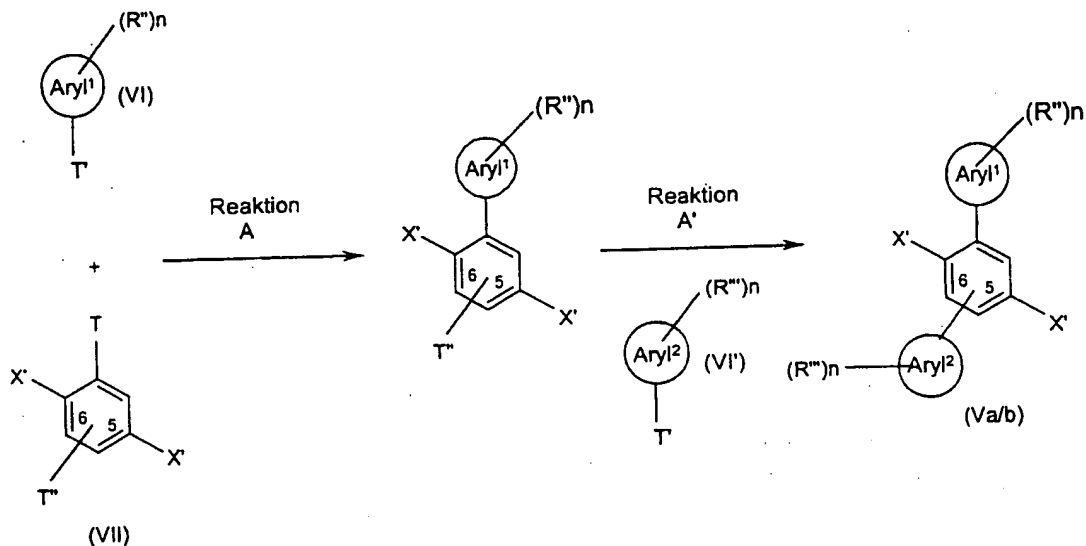
Symmetrische Terphenylderivate gemäß Formel (IV) können beispielsweise nach dem in Schema 1 skizzierten Weg gewonnen werden:

Schema 1:



Unsymmetrische Terphenylderivate gemäß Formel (IV) können nach dem in Schema 2 skizzierten Weg gewonnen werden:

Schema 2:



Die gemäß Schema 2 erhaltenen Zwischenstufen (Va/b) können analog Schema 1 dann gemäß Reaktionen B und C in die gewünschten Monomere umgewandelt werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln (VI) und (VII) sind sehr gut zugänglich, da sie in einfacher Weise und großer Menge aus kommerziell erhältlichen Verbindungen herstellbar sind. Details hierzu sind aus der offengelegten Beschreibung von WO99/24526 zu entnehmen.

Die Durchführung der Reaktionen A (A'), B und C und deren bevorzugte Ausführungsformen sind ebenfalls in den o. g. Offenlegungsschriften (WO98/27136, WO99/24526) beschrieben und hiermit durch Zitat ausdrücklich als Bestandteil dieser Anmeldung zu verstehen.

Bei der Synthese zu unsymmetrischen Terphenylderivaten gemäß Schema 2 muß hierzu das Verfahren gemäß Reaktion A etwas modifiziert werden. Hierzu verwendet man eine Verbindung (VII) mit unterschiedlichen Funktionalitäten T (z. B. Br) und T'' (z. B. Cl) und setzt diese hintereinander unter variierenden Bedingungen mit zwei

verschiedenen Verbindungen vom Typ (VI) um. Dies kann beispielsweise durch zwei Suzukireaktionen geschehen: hier wird zunächst unter "normalen Bedingungen" (Reaktion A) (vgl. z. B. Beispiele C1 bis C10 in WO99/24526) nur die reaktivere Abgangsgruppe (Brom) ersetzt, und dann in einer zweiten Umsetzung unter geänderten Bedingungen (Optimierung für Chlor-Suzuki-Reaktionen vgl.: J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2570 und Zitate) die deutlich weniger reaktive Chlorgruppe ausgetauscht. Damit ist es einfach möglich Terphenyle mit unterschiedlichem Substitutionsmuster bzw. unterschiedlichen Arylringen zu synthetisieren.

Mit den hier erläuterten bzw. durch Zitat belegten Synthesemethoden lassen sich beispielsweise die nachfolgend aufgeführten Monomeren, welche zu erfindungsgemäßen Polymeren umgesetzt werden können, herstellen.

Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4	Monomer 5
Monomer 6	Monomer 7	Monomer 8	Monomer 9	Monomer 10

14

Monomer 11	Monomer 12	Monomer 13	Monomer 14	Monomer 15
Monomer 16	Monomer 17	Monomer 18	Monomer 19	Monomer 20
Monomer 21	Monomer 22	Monomer 23	Monomer 24	Monomer 25

Erläuterung: C₄: 2-Methylpropyl; C₅: 2-Methylbutyl; C₈: 2-Ethylhexyl; C₁₀: 3,7-Dimethyloctyl.

- 5 Aus den derartig zugänglichen Monomeren nach Formel (II) lassen sich nun durch die oben angegebene Polymerisationsvariante – unter Zusatz weiterer Comonomere - Polymere, welche Wiederholeinheiten der Formel (I) enthalten, synthetisieren. Derartige Comonomere sind beispielsweise die im folgenden aufgeführten Verbindungen.

15

Erläuterung: C₄: 2-Methylpropyl; C₈: 2-Ethylhexyl; C₁₀: 3,7-Dimethyloctyl.

Die so erzeugten erfindungsgemäßen Polymere eignen sich ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien.

Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers in einer Elektrolumineszenzvorrichtung, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping) oder Lackschleudern (Spincoating) oder verschiedenen Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldrucken, off-set-Drucken), in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektrolumineszenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO-A 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten

eingbracht sein und/oder zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z. B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z. B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, wie Oxide, z. B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z. B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjectionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/ Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Teil 1: Synthese der Monomere

A. Synthese von Verbindungen der Formel (VII)

5 Beispiel A1: Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäurediethylester:

a) Synthese von 2,5-Dibrom-p-xylol

Zu einer vorgelegten Mischung aus p-Xylol (637 g, 6 mol) und Fe-Pulver (10 g) in Dichlormethan (1300 ml) wurde unter Rühren tropfenweise Brom (1918 g, 12 mol) zugesetzt. Der Beginn der Reaktion war durch Gasentwicklung sichtbar. Danach tropfte man das restliche Brom bei Raumtemperatur unter Wasserbadkühlung innerhalb von 5 h zu. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht weitergerührt. Anschließend wurde mit gesättigter wäßriger Na₂SO₃-Lösung und HCl ausgerührt. Die entfärbte Lösung wurde noch einmal mit verdünnter wäßriger NaOH und zweimal mit H₂O ausgeschüttelt, anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Hexan (ca. 800 ml) weiter gereinigt.

Das Produkt erhielt man als farbloses kristallines Pulver: 1281 g (81%).

Schmelzpunkt: 71.8°C

1H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.38 (s, 2 H, H-Aryl), 2.32 (s, 6 H, CH₃).

b) Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäure

In einem 1-l-Autoklav (HC-22) mit Scheibenrührer, Rückflußkühler, Gaseinleitung und Gasauslaß wurde eine Lösung von Kobaltacetattetrahydrat (1.25 g, 5 mmol), Manganacetat-tetrahydrat (1.23 g), HBr (0.81 g), Natriumacetat (1.37 g) und 2,5-Dibrom-p-xylol (132 g, 0.5 mol) in 500 g Eisessig vorgelegt.

Die Reaktionslösung wurde unter Stickstoffatmosphäre (17 bar) unter Rühren auf 150°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde Luft (17 bar) durch die Lösung geleitet (180-200 l/h), worauf die exotherme Reaktion sofort ansprang. Die

Reaktionstemperatur blieb durch Außenkühlung bei 150°C. Nach ca. 45 Minuten war die exotherme Reaktion beendet. Zur Ermöglichung einer Nachreaktion wurde bei

150°C für 30 min. ein Luft/Stickstoff-Gemisch (10% O₂) durchgeleitet. Danach wurde die Luftzufuhr abgebrochen und Stickstoff eingeleitet.

Der Reaktorinhalt wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 100°C abgekühlt, als Lösung in einen Kolben abgelassen und unter Rühren auf 20°C abgekühlt, wobei das Produkt auskristallisierte. Der farblose Kristallbrei wurde abgesaugt und viermal mit jeweils 50 g Eisessig gewaschen.

Nach Trocknung erhielt man 118.2 g 2,5-Dibromterephthalsäure (73%).

Schmelzpunkt: 316-318°C

¹H NMR (DMSO): [ppm] = 13.5 (br, 2 H, COOH), 8.01 (s, 2 H, H-Aryl).

c) Synthese von 2,5-Dibromterephthalsäurediethylester

2,5-Dibromterephthalsäure (290 g, 895 mmol) wurde mit 150 ml EtOH unter

Schutzgas vorgelegt und dann bei RT unter Rühren mit H₂SO₄ (8.8 g) versetzt.

Anschließend refluxierte man bei 78°C Innentemperatur am Rückfluß und destillierte

EtOH ab, bis die Innentemperatur über 100 °C lag. Es wurde zunächst erneut

Ethanol zugeführt, dieses dann wieder abdestilliert. Der Vorgang wurde solange

wiederholt, bis laut DC nur noch der Diester vorhanden war. Schließlich wurde alles

Ethanol abgezogen, und auf das noch heiße Reaktionsprodukt ca. 250 ml Heptan

gegeben. Man ließ unter Rühren auskristallisieren. Die Kristalle wurden abgesaugt,

nochmals mit einem Ultra-Turrax in 500 ml Heptan aufgeschlämmt und erneut

abgesaugt.

Man erhielt 307 g (90%) farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 124°C

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.02 (s, 2 H, H-Aryl), 4.42 (q, 4 H, OCH₂, J = 7.5 Hz),

1.42 (t, 6 H, CH₃, J = 7.5 Hz).

Beispiel A2: Synthese von 2-Brom-5-chlorterephthalsäurediethylester:
vergleiche Beschreibung in WO99/24526

B. Synthese von Verbindungen der Formel (VI)

Beispiel B1: Synthese von 3-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure:

Beispiel B2: Synthese von 4-(3,7-Dimethyloctyloxy)benzolboronsäure:

5 Beispiel B3: Synthese von 3,4-Bis(2-methylpropyloxy)benzolboronsäure

Beispiel B4: Synthese von 2,5-Dimethoxybenzolboronsäure:

Beispiel B5: Synthese von 2,5-Dimethylbenzolboronsäure:

vergleiche jeweils die Beschreibung in WO99/24526

10 Beispiel B6: Synthese von 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzolboronsäure

a) Synthese von 1,2-Bis(-2-methylbutyloxy)benzol:

15 Brenzkatechin (165.17 g, 1.5 mol) wurde in 600 ml Ethanol vorgelegt, mit 149 g KOH (2.25 mol, gelöst in 210 ml Wasser) versetzt und zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 194 g (1.6 mol) 2-Methylbutyltosylat (hergestellt aus 2-Methylbutanol und Tosylchlorid) zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden refluxieren wurden nochmals dieselben Mengen KOH und 2-Methylbutyltosylat zugegeben und über Nacht weiterrefluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel abrotiert, der feste Reaktionsrückstand mit Wasser und Toluol aufgenommen und schließlich die

20 Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit Toluol, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser ausgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene niederviskose Rohprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

25 Man erhielt das Produkt als farbloses Öl (Siedepunkt: 109°C bei 0.18 mbar): 247 g (66%).

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 6.88 (ps-s, 4 H, H-Aryl), 3.80 (m, 4 H, O-CH₂), 1.90 (m, 2 H, C-H), 1.59 (m, 2 H, C-H), 1.28 (m, 2 H, C-H), 1.04 (d, 6 H, CH₃, J = 8 Hz), 0.94 (t, 6 H, CH₃, J = 8 Hz).

30 b) Synthese von 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)brombenzol:

1,2-Bis(-2-methylbutyloxy)benzol (338 g, 1.35 mol) wurde in 2.5 l Acetonitril vorgelegt, auf 0°C gekühlt und mit 264 g (1.48 mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Es

wurde auf RT erwärmt und noch für 90 Minuten nachgerührt. Nach Abziehen des Acetonitrils wurde mit Toluol und Wasser versetzt, die Phasen getrennt. Nach Rückschütteln der wässrigen Phase mit Toluol und Trocknung der organischen Phase über Na₂SO₄ wurde das Toluol abgezogen.

Das Rohprodukt wurde durch doppelte fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhielt das Produkt als farbloses Öl (145°C, 1.3 mbar): 275 g (62%).

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 6.98 (m, 2 H, H-2, H-6), 6.73 (m, 1 H, H-5), 3.77, (m, 4 H, O-CH₂), 1.90 (m, 2 H, C-H), 1.57 (m, 2 H, C-H), 1.28 (m, 2 H, C-H), 1.04 (m, 6 H, CH₃), 0.94 (m, 6 H, CH₃).

c) Synthese von 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzolboronsäure:

Durchführung analog zu Beispiel B3 in WO99/24526.

Ausbeute: 76%

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.82 (dd, 1 H, H-6, J₁ = 8 Hz, J₂ = 1.8 Hz), 7.69 (d, 1 H, H-2, J = 1.8 Hz), 7.01 (d, 1 H, H-5, J = 8 Hz), 3.93 (m, 4 H, O-CH₂), 1.95 (m, 2 H, C-H), 1.62 (m, 2 H, C-H), 1.30 (m, 2 H, C-H), 1.05 (m, 6 H, CH₃), 0.97 (m, 6 H, CH₃).

Enthält variable Anteile von Anhydriden.

Beispiel B7: Benzolboronsäure

Beispiel B8: 3-Methoxybenzolboronsäure

Diese beiden Verbindungen wurden von ALDRICH gekauft.

C.1. Kupplungsreaktionen gemäß Reaktion A

Beispiel C1: Synthese von 2,5-Bis[3,4-bis(2-methylpropyloxy)phenyl]-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1 in WO99/24526. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B3.

Ausbeute: 96% eines wachsiges Feststoffs.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.72 (s, 2 H, H-3, H-6), 6.88 (m, 6 H, H-Aryl), 4.13 (q, 4 H, CO₂CH₂, J = 7.5 Hz), 3.80, 3.75 (2 x d, 2 x 4 H, O-CH₂, J = 7.6 Hz), 2.13 (m, 4 H, C-H), 1.04 (m, 24 + 6 H, Me).

Beispiel C2: Synthese von 2,5-Bis[3-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl]-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B1.

Ausbeute: 100% eines gelblichen, zähen Öls.

5

Beispiel C3: Synthese von 2,5-Bis[3,4-bis(2-methylbutyloxy)phenyl]-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B6.

Ausbeute: 95% eines zähen Öls, das über Nacht erstarrt.

10

Schmelzpunkt: 70°C

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.73 (s, 2 H, H-3'/6'), 6.88 (m, 6 H, H-Aryl), 4.13 (q, 4 H, CO₂CH₂, J = 7.5 Hz), 3.83 (m, 8 H, O-CH₂), 1.93 (m, 4 H, C-H), 1.60 (m, 4 H, C-H), 1.31 (m, 4 H, C-H), 1.05 (m, 12 + 6 H, CH₃, CO₂CH₂CH₃), 0.96 (m, 12 H, CH₃).

15

Beispiel C4: Synthese von 2,5-Diphenyl-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B7.

Ausbeute: 98% eines körnigen Feststoffs.

20

Beispiel C5: Synthese von 2,5-Bis[3-methoxyphenyl]-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B8.

Ausbeute: 99% eines wachsigen Feststoffs.

25

Beispiel C6: Synthese von 2,5-Bis[4-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl]-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B2.

Ausbeute: 92% eines langsam erstarrenden Öls.

30

Beispiel C7: Synthese von 2,5-Bis(2,5-dimethylphenyl)-terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A1 und 2.2 Äquivalente B 5.

Ausbeute: 97% eines braunen wachsigen Feststoffs.

Schmelzpunkt: 158°C

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.79 (s, 2 H, H-3', H-6'), 7.11 (m, 4 H, H-3, H-4, H-3'', H-4''), 6.98 (m, 2 H, H-6, H-6''), 4.07 (q, 4 H, CO₂CH₂, J = 7.1 Hz), 2.34 (s, 6 H, CH₃), 2.09 (s, 6 H, CH₃), 0.99 (t, 6 H, CO₂CH₂CH₃, J = 7.1 Hz).

5 Beispiel C8: Synthese von 5-Chlor-2-(2',5'-Dimethylphenyl)terephthalsäurediethylester

Durchführung analog Beispiel C1. Edukte: 1 Äquivalent A2 und 1.1 Äquivalente B 5.
Ausbeute: 98% eines farblosen, niederviskosen Öls.

10 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.99, 7.67 (s, 2 H, H-3, H-6), 7.10 (m, 2 H, H-3', H-4'), 6.88 (br. s, 1 H, H-6''), 4.40 (q, 2 H, CO₂CH₂, J = 7.2 Hz), 4.07 (q, 2 H, CO₂CH₂, J = 7.2 Hz) 2.32 (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 1.39 (t, 3 H, CO₂CH₂CH₃, J = 7.2 Hz), 0.99 (t, 3 H, CO₂CH₂CH₃, J = 7.2 Hz).

15 C.2. Kupplungsreaktionen gemäß Reaktion A'

Beispiel C9: Synthese von 2-(2,5-Dimethylphenyl)-5-(3,4-(2-methylbutyloxy)phenyl)-terephthalsäurediethylester

Eine Mischung von 5-Chlor-2-(2',5'-Dimethylphenyl)terephthalsäurediethylester (137 g, 0.38 mol), 3,4-Bis(2-methylbutyloxy)benzolboronsäure (144 g 0.49 mol),
20 wasserfreiem Cäsiumcarbonat (212 g 0.65 mol) und 500 ml wasserfreiem Dioxan wurde unter Rühren 30 min. im Argonstrom entgast. Anschließend wurde Tri-tert-butylphosphin (2,4 g, 12 mmol) und dann Palladium-(II)-acetat (1,3 g 6 mmol) zugefügt. Die Suspension wurde unter Argon-Atmosphäre 16 h bei 70°C gerührt. Zur
70°C warmen Reaktionslösung wurde eine Lösung von N,N-
25 Diethyldithiocarbaminsäure Natriumsalz Trihydrat (5 g, 22 mmol) in 100 ml Wasser zugefügt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde zwei mal mit 100 ml Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über Celitte
30 filtriert. Das Filtrat wurde mit 200 ml Wasser und mit 200 ml gesättigter, wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen der flüchtigen organischen

Bestandteile im Vakuum (10⁻¹ mbar, 80°C, 6 h) erhielt man 206 g (95 %) eines hochviskosen Öls.

1H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.92, 7.59 (s, 2 H, H-3', H-6'), 7.10, 6.90 (m, 6 H, H-3, H-4, H-6, H-2'', H-5'', H-6''), 4.14 (q, 2 H, CO₂CH₂, J = 7.1 Hz), 4.06 (q, 2 H, CO₂CH₂, J = 7.1 Hz), 3.84 (m, 4 H, OCH₂), 2.33, 2.08 (s, 6 H, CH₃), 1.93 (m, 2 H, CH), 1.61 (m, 2 H, CH₂), 1.31 (m, 2 H, CH₂), 1.06 (m, 6 + 6 H, CH₃, CO₂CH₂CH₃), 0.96 (m, 6 H, CH₃).

D. Reduktionen gemäß Reaktion B

Beispiel D1: Synthese von 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylpropyloxy)-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1 in WO99/24526. Edukt: C1

Ausbeute nach Ausrühren: 75%.

Schmelzpunkt: 161°C

1H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.44 (s, 2 H, H-3', H-6'), 6.94 (m, 6 H, H-Aryl), 4.67 (s, 4 H, CH₂-O), 3.79, 3.76 (2 x d, 2 x 4 H, O-CH₂, J = 7.6 Hz), 2.13 (m, 4 H, C-H), 1.06, 1.03 (2 x d, 2 x 12 H, CH₃, J = 7.4 Hz).

Beispiel D2: Synthese von 3,3''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt: C2

Ausbeute nach Ausrühren: 91%.

1H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.48 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.33 (t; 2 H; J = 8 Hz; H-5/5''), 6.96 (m; 6 H; H-2/2'', H-4/4'', H-6/6''), 4.68 (s, 4 H, CH₂O), 4.03 (m, 4 H, O-CH₂), 1.85 (m, 2 H, H-3), 1.60 (m, 6 H, H-2, H-7), 1.25 (m, 12 H, H-4, H-5, H-6), 0.95 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 12 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel D3: Synthese von 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt: C3

Ausbeute nach Ausrühren: 71%.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.45 (s, 2 H, H-3'/6'), 6.94 (m, 6 H, H-Aryl), 4.66 (s, 4 H, CH₂-O), 3.84 (m, 8 H, O-CH₂), 1.94 (m, 4 H, C-H), 1.60 (m, 4 H, C-H), 1.30 (m, 4 H, C-H), 1.05 (m, 12 H, CH₃), 0.97 (m, 12 H, CH₃).

5 Beispiel D4: Synthese von p-Terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt: C4

Ausbeute nach Ausrühren: 88%.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.44 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.35, 7.15 (2 x m, 4 + 6 H, H-Aryl), 4.63 (s, 4 H, CH₂-O).

10 Beispiel D5: Synthese von 3,3''-Bis-methoxy-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt: C5

Ausbeute nach Ausrühren: 95%.

15 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.48 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.32 (t; 2 H; J = 8 Hz; H-5/5''), 6.96 (m; 6 H; H-2/2'', H-4/4'', H-6/6''), 4.67 (s, 4 H, CH₂O), 3.78 (s, 6 H, O-CH₃).

Beispiel D6: Synthese von 4,4''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt: C6

20 Ausbeute nach Ausrühren: 87%.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.46 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.29, 6.96 (AA'BB'; 8 H; H-Aryl), 4.67 (s, 4 H, CH₂O), 4.02 (m, 4 H, O-CH₂), 1.86 (m, 2 H, H-3), 1.61 (m, 6 H, H-2, H-7), 1.25 (m, 12 H, H-4, H-5, H-6), 0.95 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 12 H, Me, J = 7.5 Hz).

25 Beispiel D7: Synthese von 2,5, 2'', 5''-Tetrakis-methyl-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1, mit unten beschriebener Aufarbeitung. Edukt: C7

Zur Aufarbeitung gab man nach beendeter Reduktion vorsichtig 8 ml Wasser zu.

Anschließend wurde 8 ml wäßrige NaOH-Lösung (15%ig) und schließlich 24 ml

30 Wasser zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde für ca. 15 min. nachgerührt ("1:1:3-Methode"). Der angefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit 250 ml THF gewaschen und getrocknet. Nach Trocknen wurde der Feststoff in 500 ml DMSO bei 150°

digiert und dann noch heiß filtriert. Der Filtrerrückstand wurde verworfen. Aus dem Filtrat fiel beim Abkühlen ein kristalliner, farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und mit 100 ml kaltem DMSO nachgewaschen wurde. Abschließend wurde der Feststoff mit 200 ml Aceton ausgerührt und nach Absaugen getrocknet.

5 Ausbeute: 41 g (80 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 7.20 (m, 4 H, H-3, H-4, H-3'', H-4''), 7.09 (m, 2 H, H-6, H-6''), 6.95 (s, 2 H, H-3', H-6'), 4.97 (m, 2 H, OH), 4.18 (m, 4 H, CH₂O), 2.30 (s, 6 H, CH₃), 2.08, 2.00 (s, 6 H, CH₃).

10 Beispiel D8: Synthese von 2,5-Dimethyl-3'',4''-(2-methylbutyloxy)-p-terphenyl-2',5'-dimethanol

Durchführung analog Beispiel D1. Edukt C9

Ausbeute nach Ausrühren: 72 %.

15 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.43, 7.27 (s, 2 H, H-3', H-6'), 7.16, 7.08 (m, 2 H, H-6, H-2''), 6.07, 6.92 (m, 4 H, H-3, H-4, H-5'', H-6''), 4.63 (d, 2 H, CH₂O, J = 5,9 Hz), 4.43 (d, 2 H, CH₂O, J = 6.0 Hz), 3.87, 3.82 (m, 4 H, OCH₂), 2.32, 2.06 (s, 6 H, CH₃), 1.92 (m, 2 H, CH), 1.74 (t, 1 H, OH, J = 5.9 Hz), 1.64 (t, 1 H, OH, J = 6.0 Hz), 1.60 (m, 2 H, CH₂), 1.31 (m, 2 H, CH₂), 1.05 (m, 6 H, CH₃), 0.96 (m, 6 H, CH₃).

20 E. Halogenierungen gemäß Reaktion C

Beispiel E1: Synthese von 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylpropyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

25 265 g (458 mmol) D1 wurden in 500 ml Dioxan gelöst und bei RT einer Lösung von 218 g (1.8 mol) Thionylchlorid in 130 ml Dioxan zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT gerührt. Es wurde mit NaHCO₃ Lösung neutralisiert; das dabei bereits ausgefallene (saubere) Produkt wird abgesaugt. Weiteres Produkt wird durch Phasentrennen, Ausschütteln mit Wasser, Abziehen des organischen Lösemittels und schließlich Ausrühren mit Hexan erhalten.

30 Gesamtausbeute nach Ausrühren: 206 g (73%).

Schmelzpunkt: 126°C

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.46 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.03, 6.95 (2 x m, 2 + 4 H, H-Aryl), 4.56 (s, 4 H, CH₂Cl), 3.82, 3.80 (2 x d, 2 x 4 H, O-CH₂, J = 7.7 Hz), 2.15 (m, 4 H, C-H), 1.07, 1.04 (2 x d, 2 x 12 H, CH₃, J = 7.5 Hz).

5 Beispiel E2: Synthese von 3,3''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt: D2

Ausbeute nach Ausrühren: 84%.

Schmelzpunkt: 66°C

10 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.48 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.36 (pseudo-t; 2 H; J = 8 Hz; H-5/5''), 7.02, 6.95 (2 x m; 4 + 2 H; H-2/2'', H-4/4'', H-6/6''), 4.55 (s, 4 H, CH₂Cl), 4.05 (m, 4 H, O-CH₂), 1.86 (m, 2 H, H-3), 1.60 (m, 6 H, H-2, H-7), 1.25 (m, 12 H, H-4, H-5, H-6), 0.95 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.87 (d, 12 H, Me, J = 7.5 Hz).

15 Beispiel E3: Synthese von 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt: D3

Das Produkt fällt sauber als langsam kristallisierendes Öl an.

Ausbeute: 87%.

20 Schmelzpunkt: 56°C

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.45 (s, 2 H, H-3'/6''), 7.03, 6.95 (2 x m, 2 + 4 H, H-Aryl), 4.56 (s, 4 H, CH₂Cl), 3.86 (m, 8 H, O-CH₂), 1.93 (m, 4 H, C-H), 1.61 (m, 4 H, C-H), 1.32 (m, 4 H, C-H), 1.06 (m, 12 H, CH₃), 0.97 (m, 12 H, CH₃).

25 Beispiel E4: Synthese von 2',5'-Dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt: D4

Das Produkt fällt sauber als farblose Kristalle an.

Ausbeute: 89%.

Schmelzpunkt: 214°C

30 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.47 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.32, 7.13 (2 x m, 4 + 6 H, H-Aryl), 4.54 (s, 4 H, CH₂Cl).

Beispiel E5: Synthese von 3,3''-Bismethoxy-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt: D5

Ausbeute nach Ausrühren: 82%.

Schmelzpunkt: 145°C

5 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.47 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.34 (pseudo-t; 2 H; J = 8 Hz; H-5/5''), 7.01, 6.95 (2 x m; 4 + 2 H; H-2/2'', H-4/4'', H-6/6''), 4.55 (s, 4 H, CH₂Cl), 3.75 (s, 6 H, O-CH₃).

Beispiel E6: Synthese von 4,4''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt: D6

Ausbeute nach Ausrühren: 84%.

Schmelzpunkt: 118°C

15 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.48 (s, 2 H, H-3'/6'), 7.30, 6.97 (AA'BB'; 8 H; H-Aryl), 4.55 (s, 4 H, CH₂Cl), 4.04 (m, 4 H, O-CH₂), 1.86 (m, 2 H, H-3), 1.60 (m, 6 H, H-2, H-7), 1.26 (m, 12 H, H-4, H-5, H-6), 0.95 (d, 6 H, Me, J = 7.5 Hz), 0.86 (d, 12 H, Me, J = 7.5 Hz).

Beispiel E7: Synthese von 2,5, 2'', 5''-Tetrakis-methyl-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1, wobei eine Suspension von D7 in 1000 ml Dioxan - Anstelle der im Beispiel E1 beschriebenen Lösung - verwendet wurde. Edukt D7.

Ausbeute nach Ausrühren: 84 %.

Schmelzpunkt: 114°C

25 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.34 (s, 2 H, H-3', H-6''), 7.19, 7.12, 7.06 (m, 6 H, H-3, H-4, H-6, H-3'', H-4'', H-6''), 4.36 (m, 4 H, CH₂Cl), 2.36 (s, 6 H, CH₃), 2.10, 2.08 (s, 6 H, CH₃).

Beispiel E8: Synthese von 2,5-Dimethyl-3'',4''-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl

Durchführung analog Beispiel E1. Edukt D8

Das Produkt fällt nach Entfernen der flüchtigen organischen Bestandteile im Vakuum (10-1 mbar, 60°C, 6 h) sauber als hochviskoses farbloses Öl an.

Ausbeute: 99 %.

1H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.48, 7.32 (s, 2 H, H-3', H-6'), 7.19, 7.12 (m, 2 H, H-6, H-2''), 7.04, 6.96 (m, 4 H, H-3, H-4, H-5'', H-6''), 4.55 (s, 2 H, CH₂Cl), 4.43, 4.32 (d, 2 H, CH₂Cl, J = 11.5 Hz), 3.92, 3.84 (m, 4 H, OCH₂), 2.35, 2.10 (s, 6 H, CH₃), 1.95 (m, 2 H, CH), 1.61 (m, 2 H, CH₂), 1.32 (m, 2 H, CH₂), 1.06 (m, 6 H, CH₃), 0.97 (m, 6 H, CH₃).

Z. Synthese von Comonomeren

Die Synthese verschiedener Comonomere (wie diejenigen, die in dieser Anmeldung beispielhaft als Comonomere A bis Y bezeichnet sind), ist ausführlich und im Detail in den beiden offengelegten Anmeldungen WO98/27136 und WO99/24526 beschrieben.

Teil 2: Synthese und Charakterisierung der Polymere:

Die Zusammensetzung der Copolymere P1 sowie P2 wurde durch oxidativen Abbau und nachfolgende qualitative und quantitative Analyse der so zurückerhaltenen Monomereinheiten belegt. Es wurde gefunden, daß der Anteil der Monomereinheiten im Copolymer gleich dem in der Synthese eingesetzten Verhältnis der Monomere war.

P: Synthese von erfindungsgemäßen Polymeren:

Beispiel P1:

Copolymer aus 30% E2 und 70% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (Polymer P1):

Herstellung von Poly(2,5-bis[3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl]-p-phenylenvinylen)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen).

Die Herstellung des Polymers P1 erfolgte analog zu Beispiel P1 in WO99/24526. Dazu wurden 7.28 g (11.38 mmol) 3,3''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E2) und 10.82 g (26.55 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (siehe WO99/24526, Beispiel Z3 c) mit insgesamt 189.8 ml 1M KOtBu in insgesamt 2.3 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 8.1 g (53%) des Polymers P1 als gelbe Fasern.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.1–6.6 (br. m, 9.9 H; Olefin-H, Harom); 4.0 (br. s, 2.6 H; O-CH₂); 2.7 (br. s; Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m; 24.7 H, Alkyl-H).

Durch die Integration des Signals bei 2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 7.6%. Das ¹H NMR Spektrum von Polymer P1 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.2×10⁶ g/mol, Mn = 2.0×10⁵ g/mol.

Eine Lösung des Polymers P1 vergelt in einer Lösung 5 mg/ml in Toluol bei einer Temperatur <6°C (siehe Abbildung 2).

Beispiel P2:

Copolymer aus 50% E3, 40% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl und 10% 2,5-Bis(chlormethyl)-2',5'-dimethylbiphenyl (Polymer P2): Herstellung von Poly(2,5-bis(3',4'-bis[2-methylbutyloxyphenyl])-p-phenylenvinylen)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen)co(2-(2',5'-dimethylphenyl)-p-phenylenvinylen).

Die Herstellung des Polymers P2 erfolgte analog zu Beispiel P1 in WO99/24526. Dazu wurden 12.75 g (18.97 mmol) 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E3), 6.18 g (15.17 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl sowie 1.08 g (3.79 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-2',5'-dimethylbiphenyl (siehe WO98/27136, Beispiel E4) mit insgesamt 191 ml 1M KOtBu in insgesamt 2.3 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 9.44 g (55%) des Polymers P2 als gelbes fasriges Polymer.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.7 (br. m, 9.4 H; Olefin-H, Harom); 4.1–3.5 (br. m, 4.8 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.3 (m, 0.3 H, 1 x CH₃); 2.0–0.8 (br. m; 16.9 H, Alkyl-H und 1 x CH₃).

Durch die Integration des Signals bei 2.8 – 2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 3.9%. Das ¹H NMR Spektrum von Polymer P2 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.8×10⁶ g/mol, Mn = 2.0×10⁵ g/mol.

Eine Lösung des Polymers P2 vergelt in einer Lösung 5 mg/ml in Chlorbenzol bei einer Temperatur <32°C (siehe Abbildung 2).

Beispiel P3:

Copolymer aus 40% E2 und 60% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (Polymer P3):

Herstellung von Poly(2,5-bis[3-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl]-p-phenylenvinylen)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen).

Die Herstellung des Polymers P3 erfolgte analog zu Beispiel P1 in WO99/24526.

Dazu wurden 9.71 g (15.18 mmol) 3,3''-Bis-(3,7-dimethyloctyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E2) und 9.28 g (22.77 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl mit insgesamt 189.9 ml 1M KOtBu in insgesamt 2.3 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 9.32 g (57%) des Polymers P3 als gelbe Fasern.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.1–6.6 (br. m, 10.2 H; Olefin-H, Harom); 4.0 (br. s, 2.8 H; O-CH₂); 2.7 (br. s; Bisbenzyl); 1.9–0.8 (br. m; 26.6 H, Alkyl-H).

Durch die Integration des Signals bei 2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 6.7%. Das ¹H NMR Spektrum von Polymer P3 ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

GPC: THF + 0.25% Oxals.; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.7×10⁶ g/mol, Mn = 3.0×10⁵ g/mol.

Eine Lösung des Polymers P3 vergelt in einer Lösung 5 mg/ml in Chlorbenzol bei einer Temperatur <16°C (Siehe Abbildung 2).

Beispiel P4: (HB972)

5 Copolymer aus 20% E3, 20% E4 und 60% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl (Polymer P4): HB 1200

Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(3,4-bis(3-methylbutyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(2,5-dimethylphenyl)-p-phenylenvinyl)]

10 Die Herstellung des Polymers P4 erfolgte analog zu Beispiel dem Beispiel P1. Dazu wurden 7.65 g (11.38 mmol) 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E3), 4.36 g (11.38 mmol) 2,5,2'',5''-Tetrakis-methyl-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E4), 13.50 g (34.15 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl mit insgesamt 286ml 1M KOtBu in insgesamt 3.5 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 12.14 g (57%) des Polymers P4 als gelbes fasriges Polymer.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.6 (br. m, 8.8 H; Olefin-H, Harom); 3.7 (br. s, 4.0 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.2–0.8 (br. m; 18.0 H, Alkyl-H und 2 x CH₃).

20 Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4%.

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.8×10⁶ g/mol, Mn = 3.6×10⁵ g/mol.

25 Beispiel P5:

Copolymer aus 40% E8 und 60% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl (Polymer P5): HB 1205

30 Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(3,4-bis(3-methylbutyloxy)phenyl)-5-(2,5-bismethyl)phenyl-p-phenylenvinyl)]

Die Herstellung des Polymers P5 erfolgte analog zu Beispiel dem Beispiel P1. Dazu wurden 12.01 g (22.77 mmol) 2,5-Dimethyl-3'',4''-(2-methylbutoxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E8) und 13.50 g (34.15 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl mit insgesamt 285 ml 1M K₂O₂ in insgesamt 3.4 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 10.25 g (48%) des Polymers P5 als gelbes Pulver.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.9–6.7 (br. m, 8.8 H; Olefin-H, Harom); 3.8 (br. s, 4.0 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.25–0.7 (br. m; 18.0 H, Alkyl-H und 2 x CH₃). Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 5%.

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M_w = 1.2×10⁶ g/mol, M_n = 2.5×10⁵ g/mol. In 0.5 %iger Lösung in Toluol zeigt das Polymer keine Vergelung bis zu mindestens 0°C.

Beispiel P6:

Copolymer aus 25% E3, 25% E4, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl und 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutoxy)-biphenyl (Polymer P6): HB 1221

Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(3',4'-bis(2-methylbutoxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(3,4-bis(3-methylbutoxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(2,5-dimethylphenyl)-p-phenylenvinyl)]

Die Herstellung des Polymers P6 erfolgte analog zu Beispiel den Beispielen P1P5. Es wurden 9.56 g (14.23 mmol) 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutoxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E3), 5.46 g (14.23 mmol) 2,5,2'',5''-Tetrakis-methyl-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E4), 5.63 g (14.23 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl sowie 6.03 g (14.23 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutoxy)-biphenyl mit insgesamt 284.6 ml 1M K₂O₂ in insgesamt 3.45 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 9.83 g (44%) des Polymers P6 als gelbes fasriges Polymer.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.7 (br. m, 9.0 H; Olefin-H, Harom); 4.1–3.6 (br. m, 4.0 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.3–0.8 (br. m; 20.0 H, Alkyl-H und CH₃).

Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.2%.

5 GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: $M_w = 2.2 \times 10^6$ g/mol, $M_n = 3.8 \times 10^5$ g/mol. In Toluol (5mg/ml) zeigt das Polymer keine Vergelung bis <15°C.

Beispiel P7:

10 Copolymer aus 25% E3, 25% E4 und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutyloxy)-biphenyl (Polymer P7): HB 1227

Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylbutyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen)co(2,5-bis(3,4-bis(3-methylbutyloxy)phenyl)-p-phenylenvinylen)co(2,5-bis(2,5-dimethylphenyl)-p-phenylenvinylen)]

15 Die Herstellung des Polymers P7 erfolgte analog zu Beispiel den Beispiel P6. Es wurden 9.56 g (14.23 mmol) 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E3), 5.46 g (14.23 mmol) 2,5,2'',5''-Tetrakis-methyl-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E4) und 12.05 g (28.50 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutyloxy)-biphenyl mit insgesamt 284.6 ml 1M KOtBu in insgesamt 3.45 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 10.6 g (46%) des Polymers P7 als gelbes fasriges Polymer.

20 ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.7 (br. m, 9.0 H; Olefin-H, Harom); 4.1–3.6 (br. m, 4.0 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.3–0.8 (br. m; 21.0 H, Alkyl-H und CH₃).

25 Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 4.9%.

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: $M_w = 2.2 \times 10^6$ g/mol, $M_n = 3.6 \times 10^5$ g/mol. In Toluol (5mg/ml) zeigt das Polymer keine Vergelung bis <18°C.

30

Beispiel P8:

Copolymer aus 25% E3, 25% E4, 24.5% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl, 25% 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutyloxy)-biphenyl, 0.5% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol

(Polymer P8): HB 1245

Herstellung von Poly[(2-(3',4'-bis(2-methylpropyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(3',4'-bis(2-methylbutyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(3,4-bis(3-methylbutyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl)co(2,5-bis(2,5-dimethylphenyl)-p-phenylenvinyl)co(2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy)p-phenylenvinyl]

Die Herstellung des Polymers P8 erfolgte analog zu Beispiel den Beispielen P1P5. Es wurden 9.56 g (14.23 mmol) 3,4,3'',4''-Tetrakis-(2-methylbutyloxy)-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E3), 5.46 g (14.23 mmol) 2,5,2'',5''-Tetrakis-methyl-2',5'-dichloromethyl-p-terphenyl (Beispiel E4), 5.51 g (13.94 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylpropyloxy)-biphenyl, 6.03 g (14.23 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3',4'-bis(2-methylbutyloxy)-biphenyl sowie 100 mg (0.28 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyloctyloxy)benzol mit insgesamt 284.6 ml 1M KOtBu in insgesamt 3.45 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Nach analoger Reinigung erhielt man 11.02g (49%) des Polymers P7 als gelb-orangene Fasern.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.8–6.5 (br. m, 8.98 H; Olefin-H, Harom); 4.0–3.6 (br. m, 4.01 H; O-CH₂); 2.8–2.7 (br. s; Bisbenzyl); 2.3–0.8 (br. m; 20.03 H, Alkyl-H).

Durch die Integration des Signals bei 2.8–2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 3.2%.

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: Mw = 1.3×10⁶ g/mol, Mn = 2.2×10⁵ g/mol. In Toluol (5mg/ml) zeigt das Polymer keine Vergelung bis <12°C.

V. Synthese von nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen:

Beispiel V1:

Herstellung von Poly[2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl]

Zur Herstellung des Polymers V1 siehe Vergleichsbeispiel V6 in WO99/24526.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (ppm) = 7.9–7.0 (br. m; 9 H; H_{Arom}, H_{Olefin}); 4.0 (br. s, 2 H); 2.7 (br. s; Bisbenzyl); 1.9–1.1 (br. m, 10H); 0.85, 0.83 (2 s, 9H).

Durch die Integration des Signals bei 2.7 ppm errechnete sich ein Gehalt an TBB Gruppen von 12%. Das ¹H-NMR Spektrum von Polymer V1 ist in Abbildung 1
5 wiedergegeben.

GPC: THF + 0.25% Oxalsäure; Säulensatz SDV500, SDV1000, SDV10000 (Fa. PSS), 35°C, UV Detektion 254 nm, Polystyrol-Standard: M_w = 1.2×10⁶ g/mol, M_n = 1.1×10⁵ g/mol.

10 Beispiel V2

Copolymer aus 50% 2',5'-Bis(chlormethyl)-p-terphenyl (E4) und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl (Polymer V2):
Herstellung von Poly(2,5-diphenyl-p-phenylenvinyl)co(2-(3'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-p-phenylenvinyl).

15 Die Polymerisationsreaktion erfolgte analog zu Beispiel P1 in WO99/24526. Dazu wurden 5.40 g (16.5 mmol) 2',5'-bis(chloromethyl)-p-terphenyl (Beispiel E4) und 6.72 g (16.5 mmol) 2,5-Bis(chlormethyl)-3'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl mit insgesamt 165 ml 1M KOtBu in insgesamt 2 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Während der Reaktion
20 fiel das Polymer spontan als feiner gelber Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Nach Abkühlen wurde das Polymer durch Filtration isoliert. Nach Trocknen wurden 10.92 g (65%) des Polymeren V2 als gelbes Pulver erhalten. Das Polymer war in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme unlöslich, daher konnte kein NMR Spektrum aufgenommen werden und es konnten weder GPC-, noch
25 Elektrolumineszenz Daten erhalten werden.

Beispiel V3

Copolymer aus 50% 3,3''-Bis(methoxy)-2',5'-dichlormethyl-p-terphenyl (E5) und 50% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxy-benzol (Polymer V3):
30 Herstellung von Poly(2,5-bis[3-methoxyphenyl]-p-phenylenvinyl)co((2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-phenyl)-p-phenylenvinyl).

Die Polymerisationsreaktion erfolgte analog zu Beispiel P1 in WO99/24526 unter Verwendung von 11.02 g (28.5 mmol) 3,3"-Bis(methoxy)-2',5'-bis(chlormethyl)-p-terphenyl (E5) und 10.29 g (28.5 mmol) 2,5-Dichlormethyl-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-methoxybenzol (siehe WO99/24526, Beispiel Z1 c) mit insgesamt 284 ml 1M KOtBu in insgesamt 3.45 L 1,4-Dioxan umgesetzt. Das Polymer fiel spontan als feiner oranger Niederschlag aus der Reaktionslösung aus. Nach Abkühlen wurde das Polymer durch Filtration isoliert. Nach Trocknen wurden 12.33 g (72%) des Polymeren V3 als oranges Pulver erhalten. Das Polymer war in allen Lösungsmitteln auch in der Wärme unlöslich, daher konnte kein NMR Spektrum aufgenommen werden und es konnten weder GPC-, noch Elektrolumineszenz Daten erhalten werden.

Teil 3: Herstellung und Charakterisierung von LEDs:

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Einschichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//Polymer//Kathode.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:

Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z. B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70°C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch

einen 5µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300nm variiert werden.

Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500).

Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Für Polymer P1 ist in Abbildung 3 noch die typische IVL-Charakteristik in einer Test-Polymer-LED dargestellt.

Tabelle 1

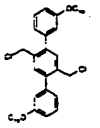
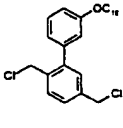
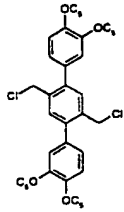
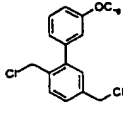
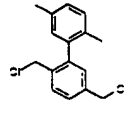
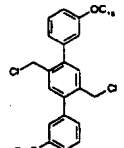
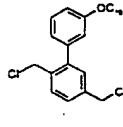
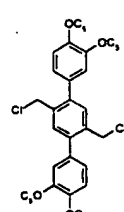
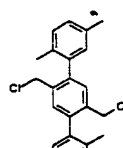
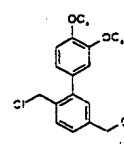
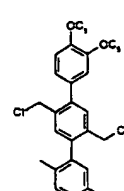
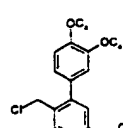
Polymer Beispiel	Konz. d. Lsg	Schleuder- geschwindigkeit	TBB	Luminanz	λ_{maxEL} [nm]	Farbe	U für 100 cd/m ² [V]	I/Fläche für 100 cd/m ² [mA/cm ²]
[a]	[mg/ml]	[U/min]	Gehalt [%]	Effizienz. [Cd/A]				
P1	5 [b]	700	7.6	9.1	516	grün	3.5	1.7
P2	5 [c]	500	3.9	10.4	514	grün	3.2	1.5
P3	5 [b]	1000	6.7	8.2	517	grün	3.7	1.9
P4	5 [b]	1400	4.0	11.1	514	grün	3.7	1.7
P5	5 [b]	1000	5.0	13.4	516	grün	3.5	1.5
P6	5 [b]	1300	4.2	8.5	514	grün	3.6	1.9
P7	5 [b]	1500	4.9	8.5	515	grün	3.7	1.8
P8	5 [b]	750	3.2	9.8	540	Gelb-grün	3.3	1.5
V1	8 [b]	2200	12%	7.8	519	grün	3.7	2.2

[a] Kathodenmaterial: Ca; Devicegröße: 4 * 4 mm²; Schichtdicke: 80 nm

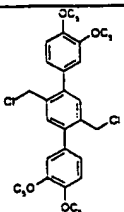
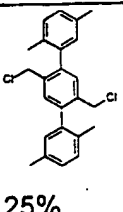
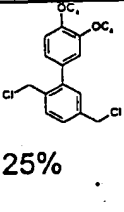
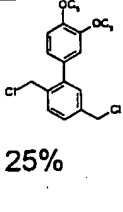
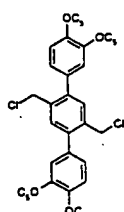
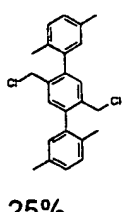
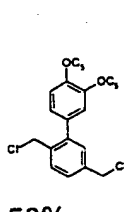
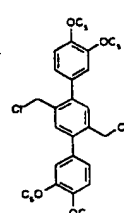
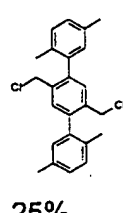
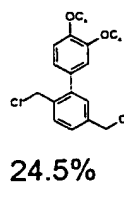
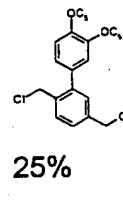
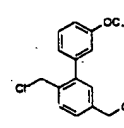
[b] Lösungen in Toluol

[c] Lösungen in Chlorbenzol

Tabelle 2

Polymer	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]	M4 [%]	TBB[%]	T1/2 [h][a]	dU/dt[a] [mV/h]
P1	 30%	 70%	-	-	7.6	150	10
P2	 50%	 40%	 10%	-	3.9	400	2-3
P3	 40%	 60%	-	-	6.7	200	6-8
P4	 20%	 20%	 60%	-	4.0	380	4
P5	 40%	 60%	-	-	5.0	250	5-6

41

	Chemical Structure 1	Chemical Structure 2	Chemical Structure 3	Chemical Structure 4			
P6	 25%	 25%	 25%	 25%	4.2	330	5
P7	 25%	 25%	 50%	—	4.9	230	6
P8 [b]	 25%	 25%	 24.5%	 25%	3.2	420	2-3
V1	 100%	—	—	—	12	3	2000

[a] Meßbedingungen: beschleunigte Degradation bei 200 Cd/m² und 70°C
(Beschleunigungsfaktor von ca. 40).

T_{1/2}: Abfall der anfänglichen Helligkeit um 50%.

5 dU/dt: Änderung der Spannung mit der Betriebsdauer (Mittelwert).

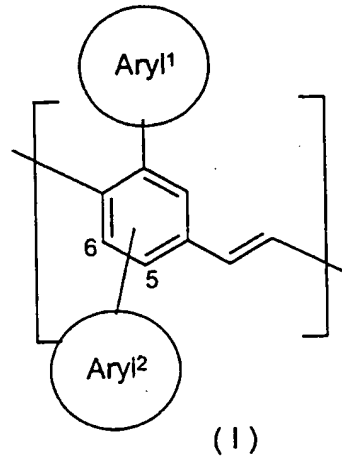
[b] Zusätzlich noch 0.5 mol% 2,5-Bis(chlormethyl)-1-methoxy-4-(3,7-dimethyl-octyloxy)benzol

10 Aus dem Vergleich der Beispiele P mit den Beispielen V ist leicht ableitbar, daß die Löslichkeit der Polymere sehr stark durch die gewählte Komposition beeinflusst wird. Gerade Polymere gemäß den Beschreibungen nach Stand der Technik erweisen sich als nicht verarbeitbar bzw. unlöslich im Sinne diesen Textes.

Die Tabellen 1 und vor allem 2 belegen, daß die erfindungsgemäßen Polymere exzellent für den Einsatz in PLEDs geeignet sind und gerade hinsichtlich der operativen Stabilität bei erhöhten Temperaturen deutliche Vorteile gegenüber bekannten Verbindungen aufweisen.

Patentansprüche:

1. Poly(arylenvinylene), enthaltend mindestens 25 Mol-% einer oder mehrerer Wiederholeinheiten der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl¹, Aryl²: sind Aryl- bzw. Heteroarylgruppen mit 4 bis 14 C-Atomen, die jeweils wiederum mit 1 bis 5 Substituenten vom Typ R' substituiert sein können;

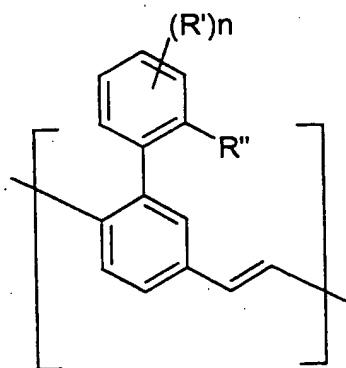
R' : ist, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;

R¹, R², R³, R⁴ sind gleich oder verschieden, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

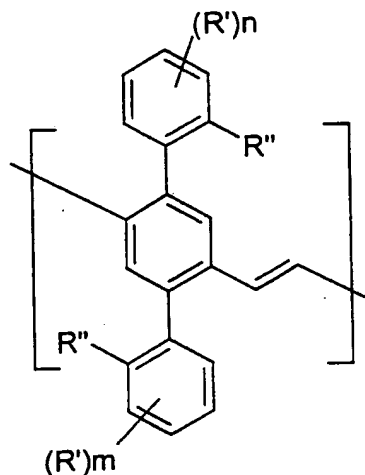
A⁻ : ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer löslich ist; mit der Maßgabe, daß die beiden Arylgruppen Aryl¹ und Aryl² derart mit R' Substituenten substituiert sind, daß die Gesamtzahl der in den verschiedenen oder gleichen Substituenten R' enthaltenen nichtaromatischen C-Atome mindestens 4 ist,

und zugleich entweder der Gesamtanteil an Wiederholeinheiten (I) 50mol% nicht übersteigt, oder mindestens 5mol% einer ausgewählten, sperrigen, die Löslichkeit deutlich erhöhenden Wiederholeinheit vom Typ (II) oder (III)



(II)



(III)

enthalten ist, wobei

R'' : ist gleich oder verschieden, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische C_1 - C_6 Alkyl- oder Alkoxygruppe, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, - NR^1 -, $-(NR^2R^3)^+-A^-$, oder $-CONR^4$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 12 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R'' substituiert sein kann;

n, m : gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4 ist;

die übrigen Reste die vorstehende Bedeutung haben,

mit der Maßgabe, das wenn die Wiederholeinheit der Formel (I) auch 2,5-Bis-(4-substituierte phenyl)-phenylen-vinylene-Strukturelemente enthält deren Summe 20 Mol% nicht übersteigt.

2. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R'' gleich oder verschieden Phenyl oder C_1 - C_6 -Alkyl ist.

3. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R'' gleich oder verschieden Methyl ist.

4. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer, bestehend aus Wiederholeinheiten der Formel (I) und Wiederholeinheiten, die unsubstituierte und/oder substituierte Poly(arylenvinylene)-Strukturen aufweisen, vorzugsweise solche, die eine 2,5-Dialkoxy-1,4-phenylvinylstruktur und/oder eine 2-Aryl-1,4-arylenvinylstruktur aufweisen.

5. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Copolymer handelt, daß 1, 2 oder 3 verschiedene, Wiederholeinheiten der Formel (I) aufweist.

6. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Copolymer um ein statistisches, alternierendes, reguläre und/oder blockartiges Copolymer handelt.

7. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es

Aryl¹, Aryl² gleich oder verschieden Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl, 1-, 2- oder 9-Anthracenyl, 2-, 3- oder 4-Pyridinyl, 2-, 4- oder 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolin, 2- oder 3-Thiophenyl, 2- oder 3-Pyrrolyl, 2- oder 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl ist.

8. Poly(arylenvinylene) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Aryl¹, Aryl² gleich oder verschieden ist und Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl oder 9-Anthracenyl ist.

9. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Arylsubstituenten Aryl¹, Aryl² das Substitutionsmuster 2-, 3- bzw. 4-Alkyl(oxy)phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dialkyl(oxy)phenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trialkyl(oxy)phenyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-

oder 8-Alkyl(oxy)-1-naphthyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Alkyl(oxy)-2-naphthyl und 10-Alkyl(oxy)-9-anthracenyl aufweisen.

5 10. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 30 Mol-% Wiederholeinheiten der Formel (I) enthalten.

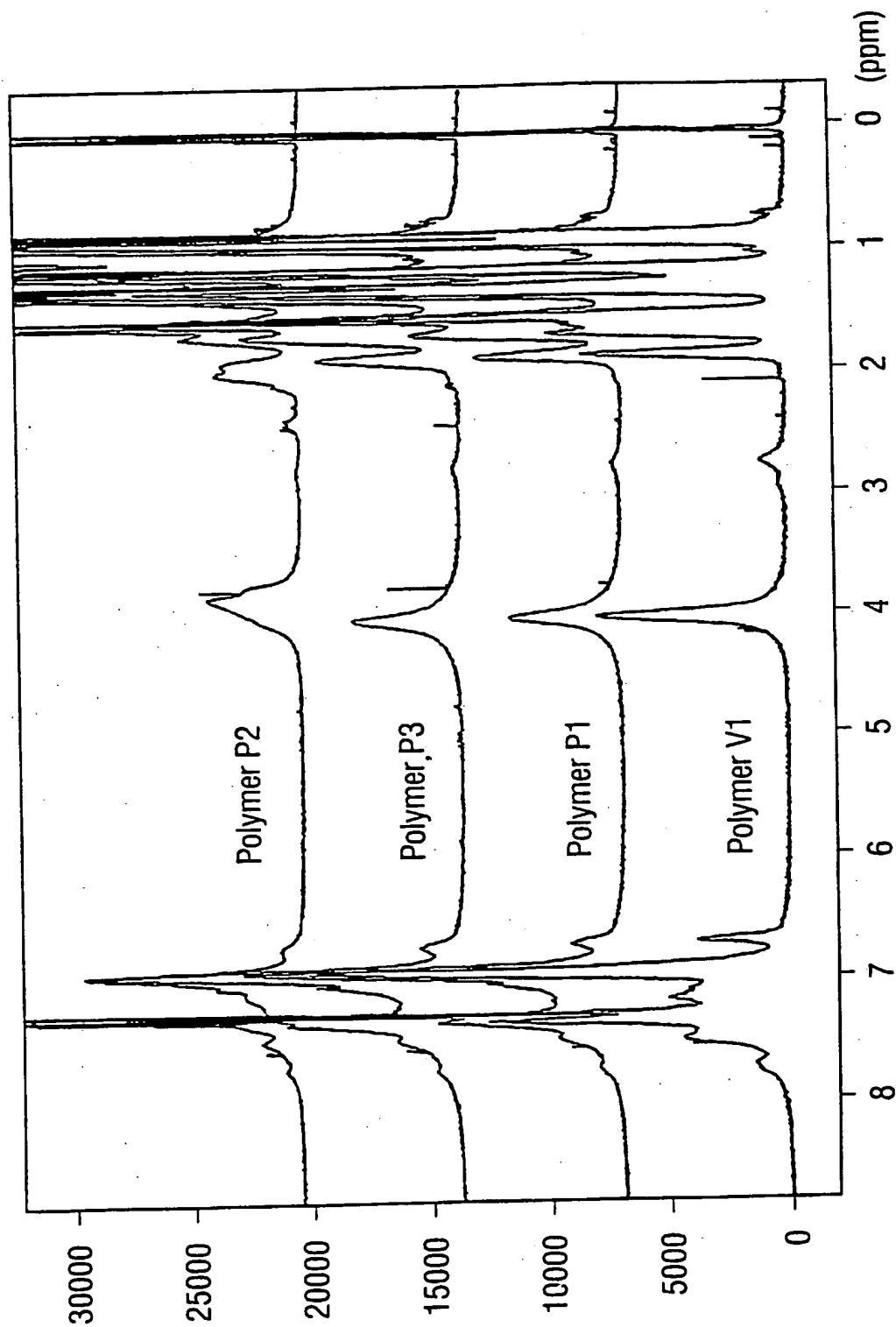
10 11. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Arylgruppen Aryl¹ und Aryl² in Formel (I) voneinander verschieden sind.

15 12. Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere 10 bis 10000, vorzugsweise 20 bis 5000, besonders bevorzugt 100 bis 5000, ganz besonders bevorzugt 250 bis 2000 Wiederholeinheiten aufweisen.

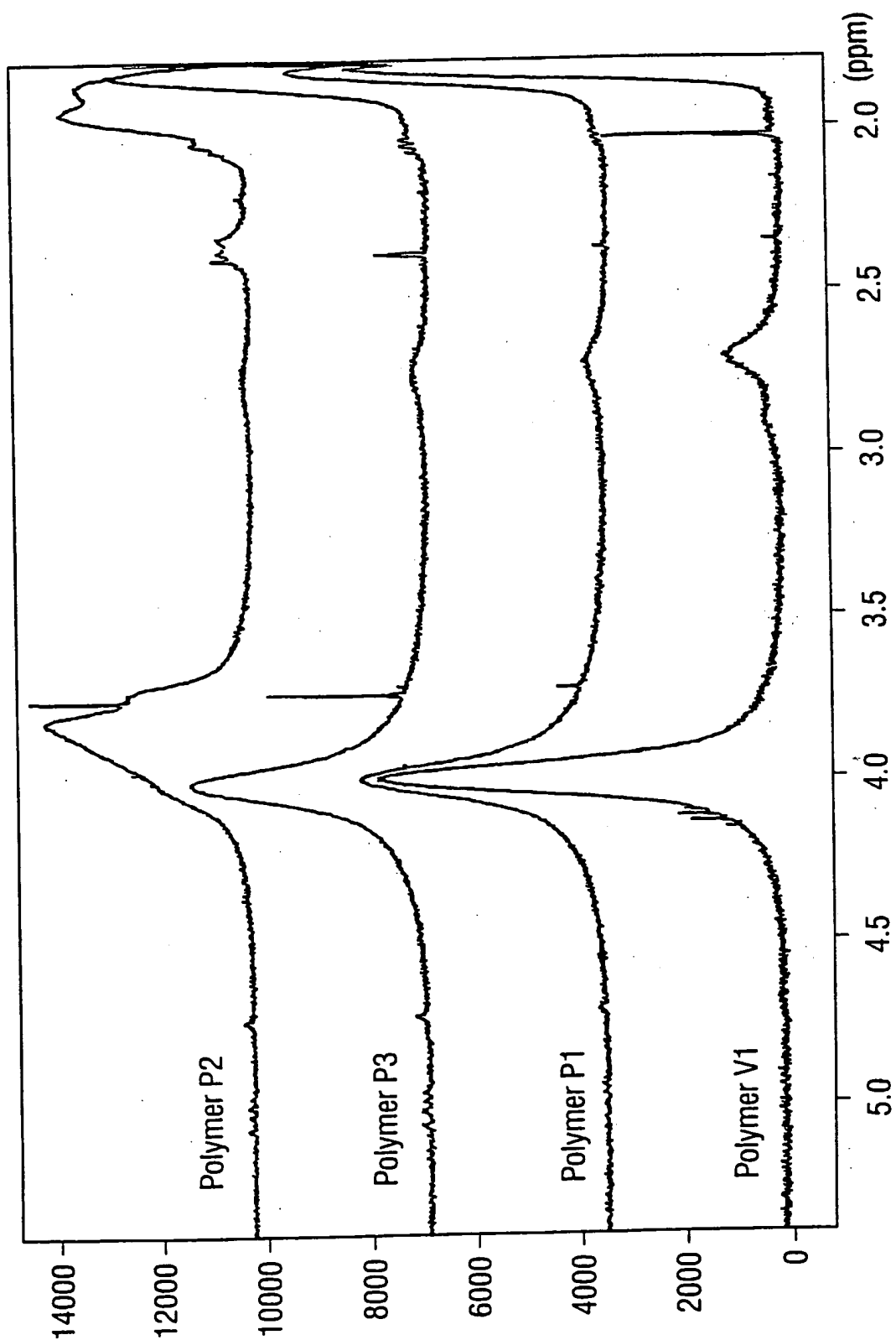
13. Verwendung der Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, zur Herstellung von Elektrolumineszenz-Vorrichtungen

20 14. Elektrolumineszenz-Vorrichtung enthaltend Kathode, Anode sowie eine oder mehrere aktive Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Poly(arylenvinylene) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.

1 / 6

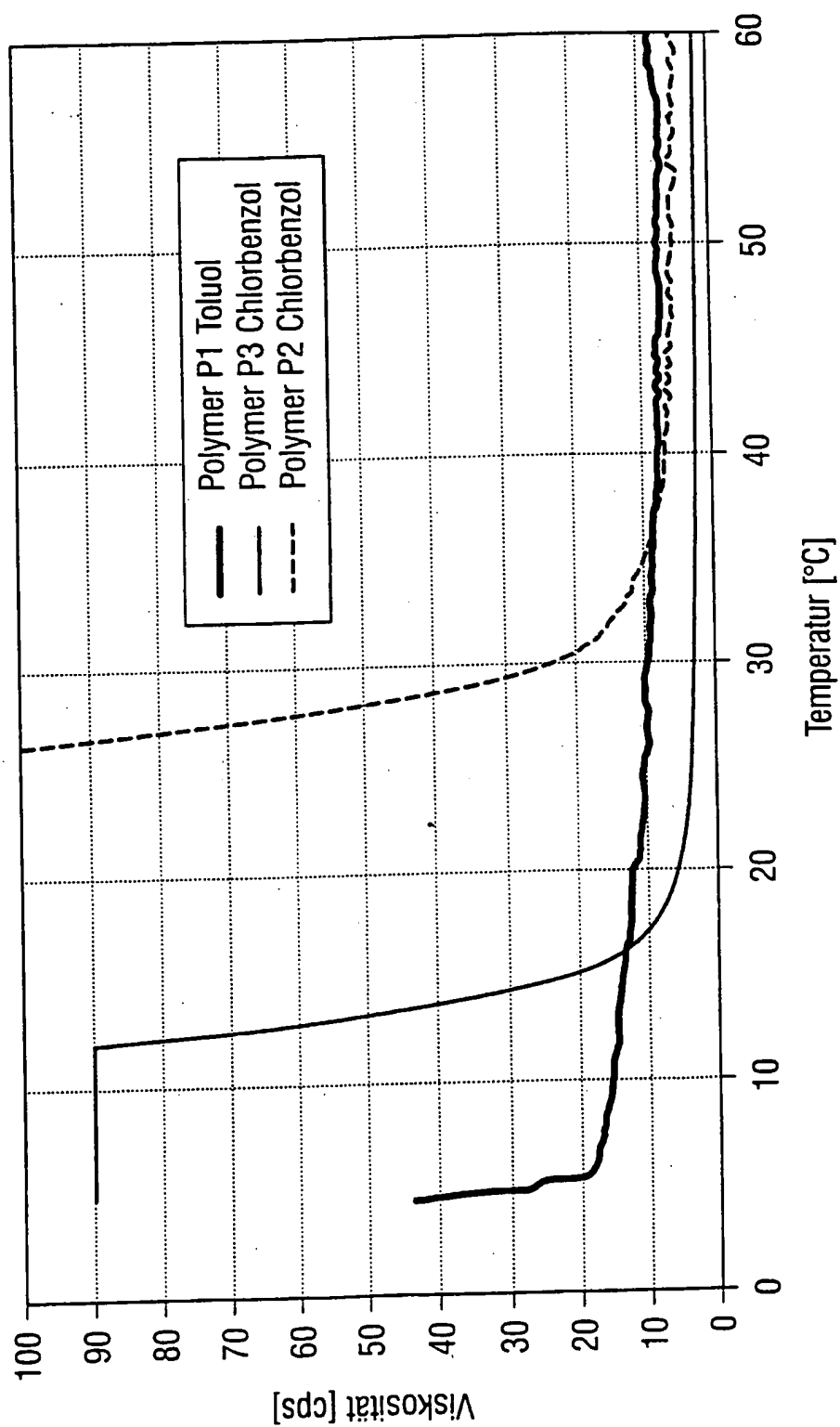
Abb. 1a

2 / 6

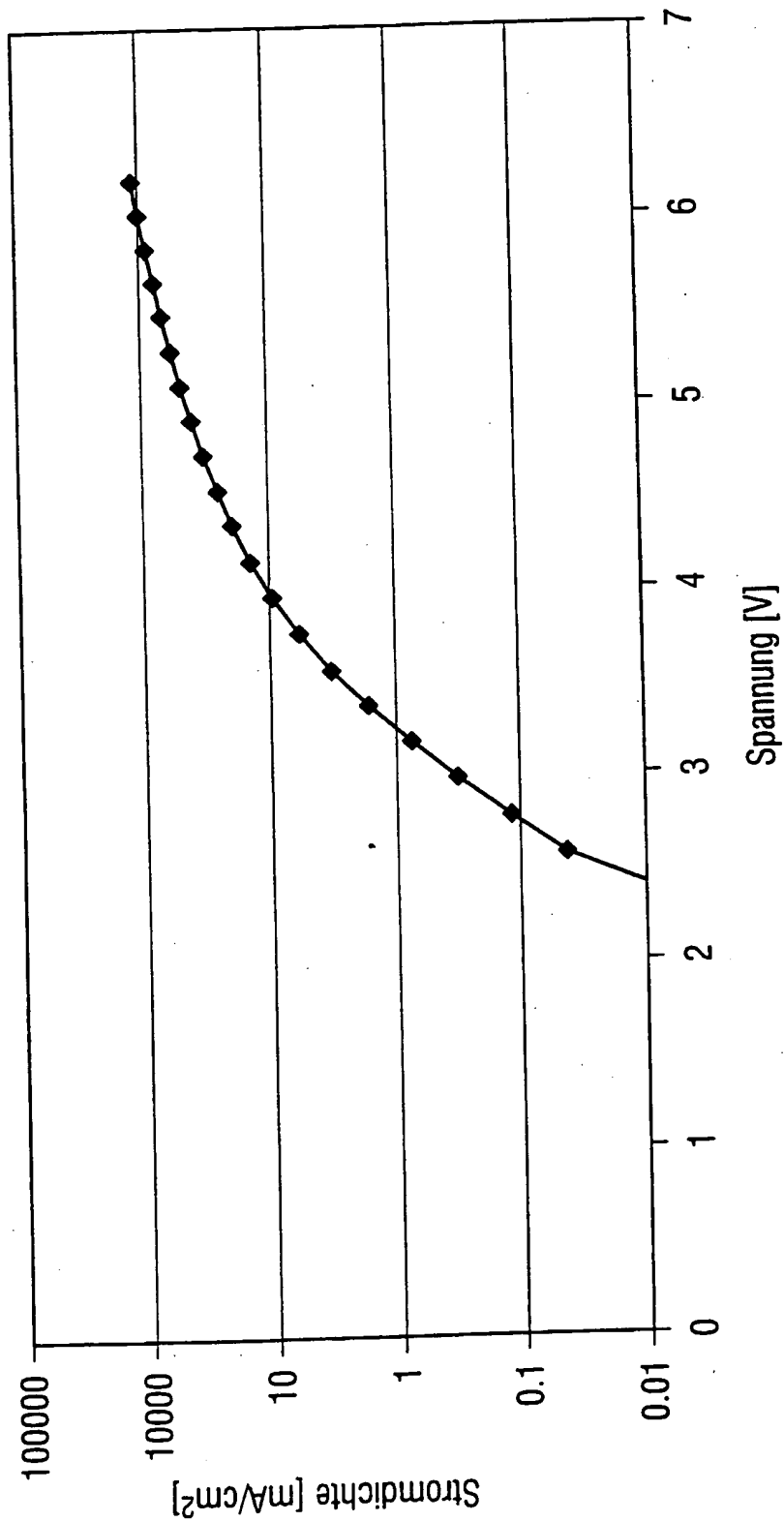
Abb. 1b

3 / 6

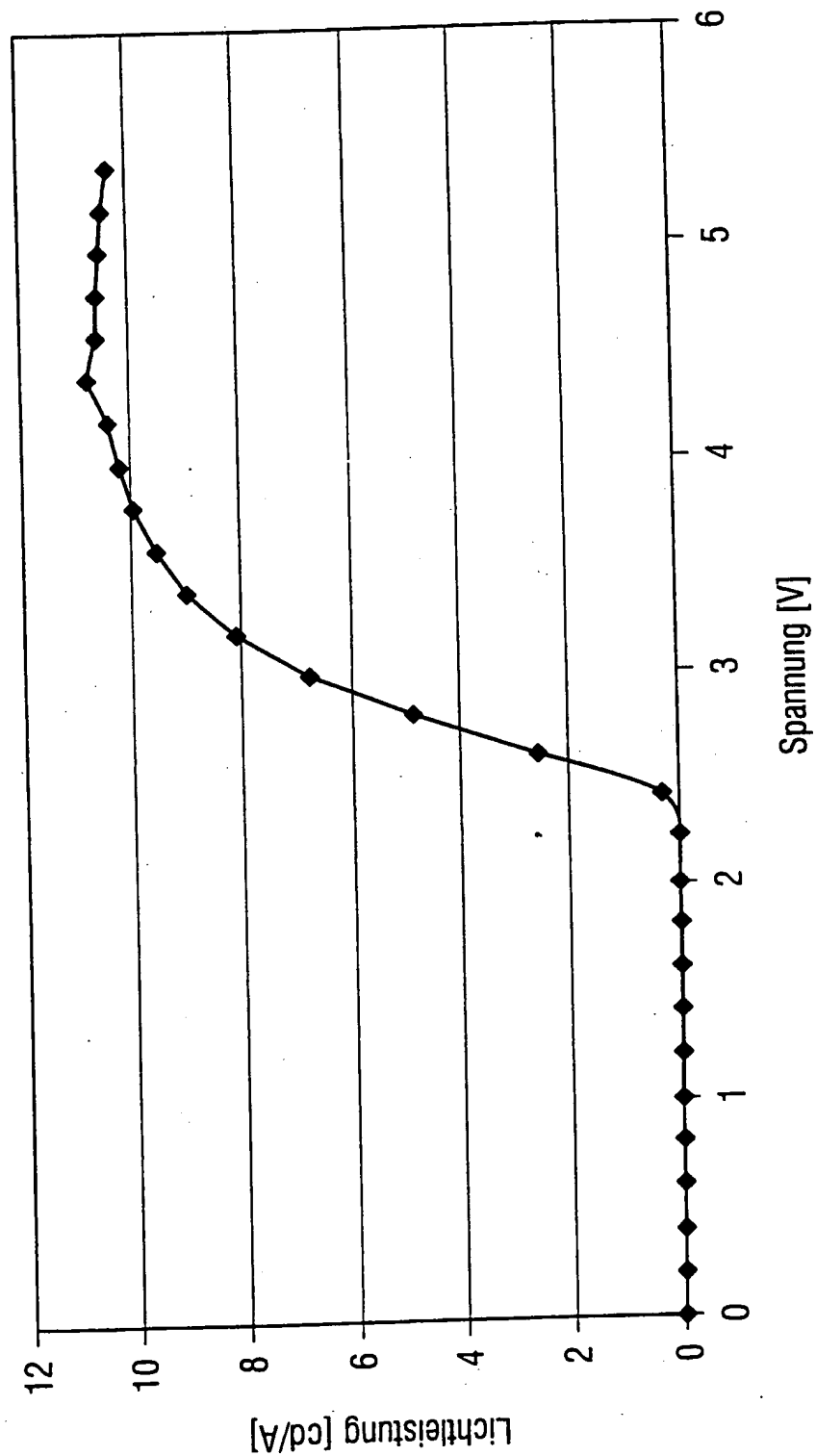
Abb. 2



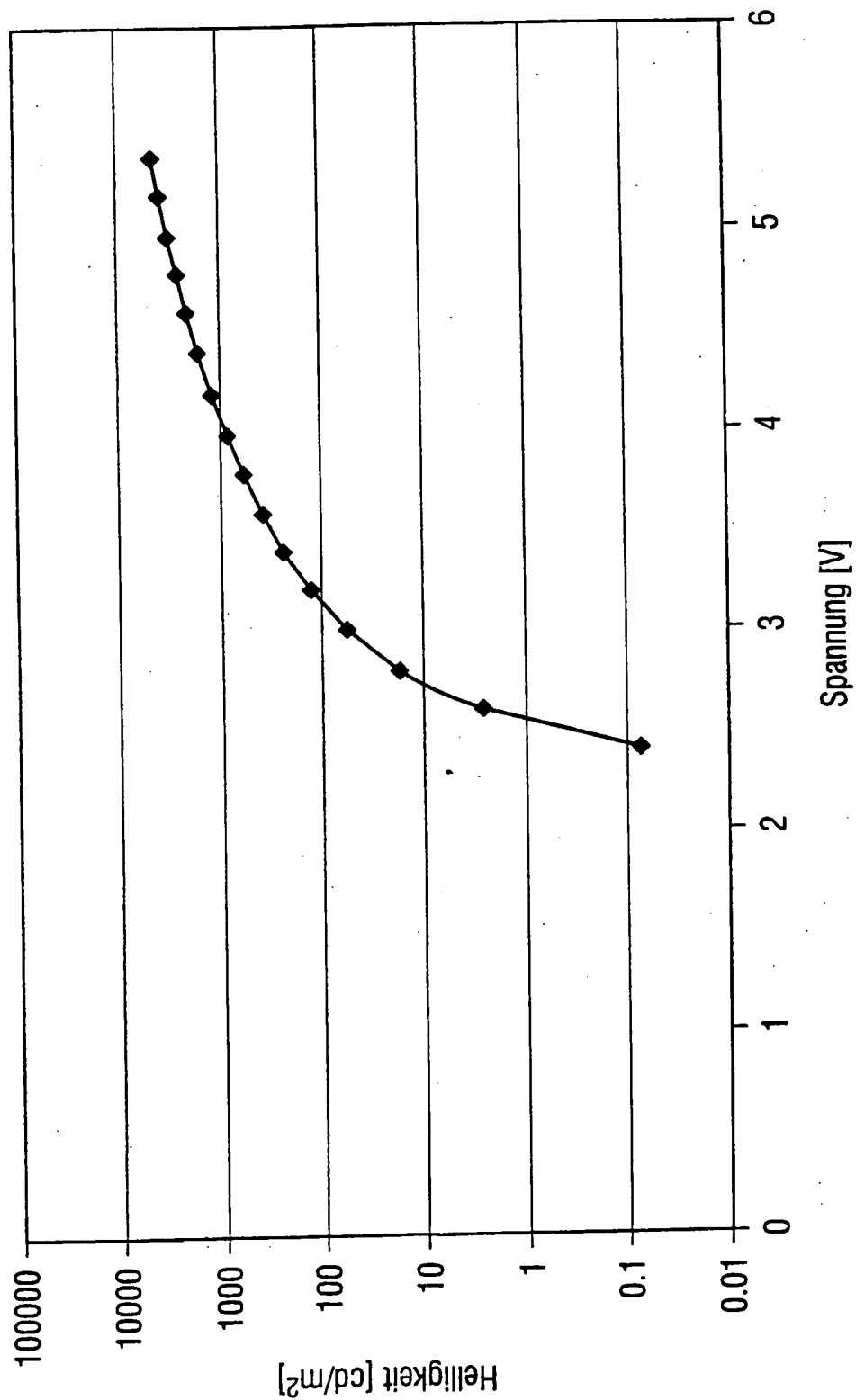
4 / 6

Abb. 3a CHARAKTERISTIK VON POLYMER P1 - STROMDICHTHE [mA/cm^2] / SPANNUNG [V]

5 / 6

Abb. 3b CHARAKTERISTIK VON POLYMER P1 - LICHTLEISTUNG [cd/A] / SPANNUNG [V]

6 / 6

Abb. 3c CHARAKTERISTIK VON POLYMER P1 HELLIGKEIT [cd/m²] SPANNUNG [V]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. tional Application No
PCT/EP 00/10645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 C08G61/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K H05B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 21936 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV ;PHILIPS SVENSKA AB (SE)) 6 May 1999 (1999-05-06) cited in the application the whole document	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 097175 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 9 April 1999 (1999-04-09) cited in the application abstract	1,13,14
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10645

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 24526 A (KREUDER WILLI ;BECKER HEINRICH (DE); SCHENK HERMANN (DE); AVENTIS) 20 May 1999 (1999-05-20) cited in the application the whole document	1,13,14
A	US 5 817 430 A (HSIEH BING R) 6 October 1998 (1998-10-06) cited in the application the whole document	1,13,14
A	WO 98 27136 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25 June 1998 (1998-06-25) cited in the application the whole document	1,13,14
A	US 5 558 904 A (HSIEH BING R ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) cited in the application the whole document	1,13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10645

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9921936	A	06-05-1999	EP	0975710 A	02-02-2000
JP 11097175	A	09-04-1999	NONE		
WO 9924526	A	20-05-1999	DE	19748814 A	06-05-1999
			CN	1280607 T	17-01-2001
			EP	1029019 A	23-08-2000
US 5817430	A	06-10-1998	US	5876865 A	02-03-1999
WO 9827136	A	25-06-1998	DE	19652261 A	18-06-1998
			CN	1244206 A	09-02-2000
			EP	0944663 A	29-09-1999
US 5558904	A	24-09-1996	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10645

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/06 H05B33/14 C08G61/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K H05B C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 21936 A (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV ; PHILIPS SVENSKA AB (SE)) 6. Mai 1999 (1999-05-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,13,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 097175 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 9. April 1999 (1999-04-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,13,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Shade, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 24526 A (KREUDER WILLI ;BECKER HEINRICH (DE); SCHENK HERMANN (DE); AVENTIS) 20. Mai 1999 (1999-05-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,13,14
A	US 5 817 430 A (HSIEH BING R) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,13,14
A	WO 98 27136 A (HOECHST RES & TECH GMBH & CO) 25. Juni 1998 (1998-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,13,14
A	US 5 558 904 A (HSIEH BING R ET AL) 24. September 1996 (1996-09-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10645

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9921936 A	06-05-1999	EP 0975710 A	02-02-2000
JP 11097175 A	09-04-1999	KEINE	
WO 9924526 A	20-05-1999	DE 19748814 A	06-05-1999
		CN 1280607 T	17-01-2001
		EP 1029019 A	23-08-2000
US 5817430 A	06-10-1998	US 5876865 A	02-03-1999
WO 9827136 A	25-06-1998	DE 19652261 A	18-06-1998
		CN 1244206 A	09-02-2000
		EP 0944663 A	29-09-1999
US 5558904 A	24-09-1996	KEINE	